



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C07C 43/13, 41/26, 41/42, G03F 7/004, 7/32, 7/027, H05K 3/00, C08L 101/00 // C07C 45/64</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/58252</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02043</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月30日(30.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/92842 1999年3月31日(31.03.99) JP 特願平11/301907 1999年10月25日(25.10.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JR) 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 谷川博人(TANIGAWA, Hiroto)(JP/JR) 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-4-1 Hiroshima, (JP) 三宅弘人(MIYAKE, Hiroto)(JP/JR) 〒739-0651 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima, (JP) 小山 弘(KOYAMA, Hiroshi)(JP/JR) 〒350-1257 埼玉県日高市横手2-25-3 Saitama, (JP) 藤田明彦(FUJITA, Akihiko)(JP/JR) 〒185-0021 東京都国分寺市南町3-2-5 Tokyo, (JP)</p>	<p>圓尾且也(MARUO, Katsuya)(JP/JR) 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-13-5 Hiroshima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目4番地 クロスサイド麹町 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: HIGH-PURITY 1,3-PROPANEDIOL DERIVATIVE SOLVENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 高純度1,3-プロパンジオール誘導体系溶媒、その製造方法、及び用途</p> <p>(57) Abstract A process for producing a 3-alkoxy-1-propanol having an alcoholic-impurity content of 0.3 wt.% or lower, which comprises reacting acrolein having a propionaldehyde content of 1 wt.% or lower with a C₁₋₄ alcohol to yield a 3-alkoxy-1-propanal, hydrogenating it in the reactor to yield a 3-alkoxy-1-propanol and simultaneously reduce the residual aldehyde compound concentration in the crude hydrogenation product mixture to 0.5 wt.% or lower, and distilling the resultant crude hydrogenation product mixture; a solvent (a) which is a 1,3-propanediol alkyl ether, a 1,3-propane dialkyl ether acetate, or a mixture of these; and a solvent for resists, a detergent for lithography, a rinse for lithography, a solvent for resist compositions, a resist composition, or a photoresist resin composition for printed-circuit board production which each comprises or contains the solvent (a).</p>		

(57)要約

本発明は、プロピオンアルデヒド含有量が1重量%以下のアクロレインと炭素数1～4のアルコールとを反応させて3-アルコキシ-1-プロパナールを生成させ、反応マスを水素化して3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させるとともに、水素か反応粗液中の残存アルデヒド化合物濃度を0.5重量%以下にして、水素化反応粗液を蒸留し、アルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の3-アルコキシ-1-プロパノールを得ること、並びに、1,3-プロパンジオールアルキルエーテル、1,3-プロパンジアルキルエーテルアセテート、又はこれらの混合物である溶剤(a)、及び、上記溶剤(a)を含むレジスト用溶剤、リソグラフィー用洗浄剤、リソグラフィー用リンス液、レジスト組成物用溶剤、レジスト組成物、又はプリント配線板用フォトリソレジスト樹脂組成物に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヲトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ニューゴースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

高純度 1, 3-プロパンジオール誘導体系溶媒、その製造方法、及び用途

技術分野

本発明 I は、アクロレインとアルコール、特にメタノールを原料に使用した、アルコール性不純物含有量が 0.3 重量%以下の高純度 3-アルコキシ-1-プロパノール、特に高純度 3-メトキシ-1-プロパノール、及びその製造方法に関する。

本発明 II は、レジスト等を溶解或いは剥離除去するために用いるリソグラフィー用洗浄剤、更に詳細にはコーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布時或いは塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄、リンスなどのために有用に用いることができるリソグラフィー用洗浄剤に関する。

本発明 III は、リソグラフィー用リンス液、更に詳細には集積回路素子、カラーフィルタ、液晶表示素子等における基板或いはレジスト塗布装置などから硬化および未硬化の不要なレジスト、反射防止膜等を溶解或いは剥離除去するために有用なリソグラフィー用リンス液に関する。

本発明の IV は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の粒子線等の照射の対象に用いられるレジスト組成物用溶剤及びそれをを用いたことを特徴とするレジスト組成物、更に詳細には、使用時の安全性に優れ、塗布性、現像時の残膜率、現像後のパターンの線幅均一性に優れるとともに、現像時のレジスト密着性も優れたレジスト組成物を与える溶剤及び該溶剤とレジスト樹脂からなるレジスト組成物に関する。

本発明の V は、特にプリント配線板の製造工程で使用される液状エッチングレジスト或いはソルダーレジストとして好適な光重合性樹脂組成物に関する。

背景技術

3-メトキシ-1-プロパノールは、1, 3-プロパンジオールメチルエーテルともいわれ、その分子内にアルコール性水酸基とメチルエーテル基を有し、アルコール性水酸基はエステル化反応、エーテル化反応、ハロゲン化反応など種々の反応の原料となりうるため、多くの有用な化合物、特に医農薬原料や機能性溶剤として重要な化合物である。

3-メトキシ-1-プロパノールを利用して、種々の反応を行う場合、もし3-メトキシ-1-プロパノール中に他のアルコール性不純物が含まれていると、3-メトキシ-1-プロパノールと同じ反応条件下でアルコール性不純物の反応も進行するため、得られる製品中にそのアルコール性不純物由来の化合物が含まれることになる。これは特に医農薬原料や機能性溶剤として3-メトキシ-1-プロパノールを用いる場合に大きな問題点となる。

3-メトキシ-1-プロパノールの製造法としては、例えばメタノールとアクロレインを原料とする製造法が米国特許2495313号に記載されており、メタノールと3-クロロ-1-プロパノールを原料とする製造法が特開平8-113546号公報に記載されているが、いずれにも3-メトキシ-1-プロパノール中に含まれるアルコール性不純物の量については何ら記載されていない。

特開平7-25821号公報には、メタノールとアクロレインを塩基性触媒存在下で反応させた生成物を水素添加した後、酢酸と酸触媒存在下で反応させることによる3-メトキシ-1-アセトキシプロパンの製造法及びそれを含有する溶剤が記載されており、また、特開平10-306050号公報には、3-メトキシ-1-プロパノールを含有してなるエーテルアルコール系溶剤が記載されているが、純度98.4%程度のものしか得られておらず、いずれの従来技術も不純物の種類及びその量についての記載はなく、それら不純物の示す問題点を認識していない。

集積回路素子、カラーフィルタ、液晶表示素子、プリント配線板等の製造においては、微細加工が要求されており、この要請を満たすため、従来よりレジストを使用するリソグラフィ技術が用いられている。

従来周知或いは公知のレジストとしては、スクリーンインキ、ドライフィルムレジスト、電着レジスト、液状レジスト等が使用されているが、この中でも、近年、液状フォトリソレジストが注目されてきている。液状フォトリソレジストには、ポジ型とネガ型のものがある。

液状フォトリソレジストは、ドライフィルムレジストに比較してレジスト塗膜の膜厚を電着レジスト並みに薄くできるため、微細パターン形成性において電着レジスト並みかそれ以上の解像度が期待できる。さらに、電着レジストのような浴管理が不要であり、設備投資という面からも電着レジストよりも安価にできるため、これらの微細パターン形成法として有望である。

上記レジスト組成物に用いられる溶剤としては、従来から種々のものが知られており、レジストの溶解性、塗布性、感度、現像性、形成されるパターン特性などを考慮して適切な溶剤が選択、使用されている。一方、このようなレジスト形成特性等の性能とは別に、溶剤は一般に人体に対する安全性の点で問題のあるものが多く、特に近年このような人体に対する安全性が重視されるようになり、安全性の観点をも考慮して溶剤の選択がなされているのが実状である。例えば、上記溶解性、塗布性、レジスト形成特性など諸特性に優れた溶剤としてエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが知られていたが、人体に対する安全性の問題が指摘されてからはレジストの溶剤として全く使用されなくなり、これに代り安全性溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが主に使用されるようになってきた（例えば特公平3-1659、4-56973、4-49938号公報）。また、安全性溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート以外にもエチルラクトート及びメチル-n-アミルケトン等が知られている。しかし、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに比べて安全性が高いとされているこれらの溶剤についてみると、レジスト形成特性及びレジスト材料に対する溶解性などの特性が十分でないという問題がある。例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの場合、レジストを基板上に塗布、製膜後の膜中の残存溶剤率、線幅均一性、現像時のレ

ジスト膜の密着性等の低下の問題があった。この原因として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート自身は蒸発速度の早い溶剤であるが、レジスト組成物の溶剤として用いると、塗布表面のみ蒸発が進み表面にいわゆる皮膜が形成され、それゆえ塗布面内部に包含された溶剤が蒸発しにくくなることが挙げられる。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートはエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに比べ樹脂溶解性、開始剤溶解性等に劣ることが知られている。

また、特開平6-324483号及び特開平6-324499号公報には、 β 型プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（即ち、1-アルコキシ-2-プロパノールアセテート）を使用し、樹脂溶解性、開始剤溶解性を改善する技術が開示されている。しかし、プロピレングリコール系は1, 2-部位に置換基が存在することが原因で樹脂溶解性、開始剤溶解性の点で未だ不十分であった。このため、安全性が高くしかも樹脂溶解性、開始剤溶解性の優れたレジスト形成特性等性能の改善された溶剤が要求されている。

また、溶剤中に不純物が多く含まれていると、溶剤の蒸発の順序が異なるので一定の品質のレジスト膜が得られにくいという問題がある。

リソグラフィー技術を用いる集積回路素子等の製造では、上記レジスト組成物を、シリコン基板、ガラス基板等の基板上に公知塗布法により塗布する。塗布後、ベーキングにより溶剤を除去した後、必要に応じてレジスト膜上に反射防止膜を形成した後、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の各種放射線により露光され、必要に応じてベーキングが行われ、現像され、レジストパターンが形成される。その後更に必要に応じてベーキングが行われ、下地基板のエッチング処理等が行われた後、レジストは一般的に剥離される。

上記レジストなどの塗布は、スピコート、ロールコート、リバースロールコート、流延塗布、ドクターコート、ディップコート等の種々の公知の方法により行われており、例えば集積回路素子の製造においては、レジスト塗布法として、スピコート法が主として用いられている。スピコート法では、基板上にレジ

スト溶液が滴下され、この滴下されたレジスト溶液は基板の回転により基板外周方向に流延され、過剰のレジスト溶液は基板外周から飛散除去され、所望の膜厚を有するレジスト膜が形成される。

これらの過剰なレジストはコーターカップ内に一部残留し、時間が経つと溶剤が蒸発し、固化する。この固化体は微細な粉末となり、飛散することにより、レジスト基板上へ付着し、レジストパターンの欠陥を引き起こす原因ともなる。よってこの現象を防ぐため、基板数枚から数十枚処理毎にコーターカップの洗浄を行う必要がある。

またスピコート法により基板上に所望の膜厚を有するレジスト膜を形成する場合、レジスト溶液の一部が基板の背面にまで回り込んだり、或いは基板の外周縁にはレジスト溶液が他の部分より厚く残る、いわゆるビードの形成がなされる欠点があり、このため基板側面周辺部或いは裏面から不要なレジストを除去したり、ビードの除去を行う必要がある。

また、スピコート法以外の塗布法においても、不必要な部分にレジストが付着することがあることはスピコート法における場合と同様である。また基板のエッチング処理等が行われた後、レジストは一般的に剥離されるが、この剥離工程でも通常有機溶剤を用いてレジストが溶解除去されている。その後レジストが溶解除去された基板は、表面に残存している微粒子を取り除き汚染のない基板表面とするため、一般に純水等で洗浄がなされ、次工程に進む。ここでレジストを剥離する溶剤が非水溶性有機溶剤或いはアミン系有機溶剤の場合は、剥離工程後にすぐに純水洗浄せずに、清浄な水溶性有機溶剤でリンスする工程を設けることが多い。この理由としては、剥離液として非水溶性有機溶剤を用いる場合、この溶剤の中に溶解しているレジストが純水により基板上に再付着するのを防ぐ、或いは基板表面に存在する非水溶性有機溶剤を水溶性有機溶剤にいったん置換し、純水への置き換えをスムーズにするため、またアミン系有機溶剤を剥離液として用いた場合は、純水中にこの溶剤が残留することによりアルカリ性を示し、ひいては金属基板を腐食することを回避する等が挙げられる。

また、塗布が終了した後、塗布装置を次回の使用に備えて或いは別種の材料の塗布装置として再度利用するため塗布装置を洗浄する必要もあるし、基板とレジスト膜との間に反射防止膜がある集積回路素子の場合、レジストパターン形成後、必要に応じ溶剤により反射防止膜が除去される。

このように、リソグラフィ技術においては、レジスト或いは反射防止膜などの除去、剥離やビードの形成の阻止、更には塗布装置の洗浄、リンスなどのために、洗浄剤やリンス液としての溶剤が用いられており、これらとして従来の有機溶剤のみからなる溶剤が種々知られている（前記特公平4-49938号公報等）。そして、このような溶剤においては、更にレジスト或いは反射防止膜に対する溶解性や剥離性の優れたものが要求されているのが実状である。

また、近時反射防止膜を形成するに際し、水溶液を用いることが多くなってきている。そして、このような水溶液から形成される反射防止膜に対しそれらの溶解時間が短縮されるなど好ましいリンス効果を有し、更には、火災、取扱いの安全性をも満足するリンス液の提供も望まれている。

特開平5-188598号、特開平6-69120号、特開平6-148896号公報などにおいては、反射防止膜を水溶液から形成することが提案されている。しかし、従来のリンス液では、上記の要望を同時に満たすことは困難であった。

このように、従来のフォトリソ用溶剤は、あるものはレジストに対する溶解能が十分でなく、十分な洗浄、リンスを行うために時間がかかったり、多量の溶剤が必要とされたり、またあるものは非常に毒性が高かったり、優れた溶解性と人体に対する安全性等を同時に満たすものがなく、溶解性と人体に対する安全性等を同時に満たす溶剤が望まれていた。

このことは、集積回路素子の製造に限らず、カラーフィルタ、液晶表示素子等の製造の場合においても同様である。

本発明Iの目的は、アルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の3-アル

コキシ-1-プロパノール、特に高純度3-メトキシ-1-プロパノール、及びその製造方法を提供することである。

本発明IIの目的は、上記欠点を有さない、即ちコーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布時或いはレジスト塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄などのために有用に用いることができ、少量の使用量で、かつ短時間の洗浄時間で十分な洗浄を行うことができる高い溶解性を有すると共に人体に対しての安全性も高いリソグラフィー用洗浄剤を提供することである。

本発明IIIの目的は、上記欠点を有さない、即ち有機溶剤溶液から形成されるレジストのリンズ又は有機溶剤溶液もしくは水溶液から形成される反射防止膜のリンズに使用され、レジストや反射防止膜に対して良好な溶解性、剥離性を有するとともに、火災の危険性が改善され、且つ日本国等の消防法上における取扱いも容易なリンズ液を提供することである。

本発明のIV及びVの目的は、上記のような従来技術の問題点を解決するものであり、レジスト組成物調製時の溶解性を高めレジスト安定性を飛躍的に向上させると共に、レジスト成膜時にレジスト膜中の残存溶剤量を減少させ、残存溶剤率、線幅均一性、現像時のレジスト膜の密着性等の特性を向上させ、更には均質で緻密さを向上させた液状レジスト組成物、それに用いられる溶剤を提供することである。

発明の開示

本発明者らは鋭意研究した結果、次のことにより、上記問題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明のIでは、原料としてプロピオンアルデヒド含有量が1重量%以下のアクロレインを用い、アクロレインとメタノール等のアルコールを反応させて3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させる工程と、3-アルコキシ-1-プロパノールを水素化して水素化反応粗液中の残存アルデヒド化合物濃度を0.5重

量%以下の状態で3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させる工程、及び3-アルコキシ-1-プロパノールの蒸留工程を経ることにより、アルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の3-アルコキシ-1-プロパノール、特に3-メトキシ-1-プロパノールが得られることを見出し、本発明Iを完成した。

本発明IIでは、洗浄剤として、1,3-プロパンジオールアルキルエーテル、1,3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート、又はこれらの混合物からなる溶剤(a)を使用することにより、本発明IIを完成した。

本発明IIIでは、洗浄剤として、上記溶剤(a)と水の混合物を使用することにより、水可溶性有機溶剤のみからなる場合に比べレジスト及び反射防止膜などに対する溶解性または剥離性が向上し、また水の含有により混合溶剤の引火点が上昇し、火災等の危険性も少なく、つまり消防法上の取扱いの安全性も改善されることを見だし、本発明IIIを完成した。

本発明IVでは、上記溶剤(a)をレジスト樹脂等の溶剤として使用することにより達成される。

また、本発明Vでは、上記溶剤(a)と特定の変性共重合体とからなる樹脂組成物をレジスト組成物として使用することにより達成される。

本発明の1は、アルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の高純度3-アルコキシ-1-プロパノールを提供する。

本発明の2は、3-アルコキシ-1-プロパノールが3-メトキシ-1-プロパノールである本発明の1記載の高純度3-アルコキシ-1-プロパノールを提供する。

本発明の3は、アルコール性不純物が2-メチル-1-ペンタノール及び/又はメタノールである本発明の2に記載の3-アルコキシ-1-プロパノールを提供する。

本発明の4は、原料としてプロピオンアルデヒド含有量が1重量%以下のアクロレインを使用し、アクロレインと炭素数1~4の直鎖又は分岐アルコールを反

応させて 3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させ、反応マスを触媒の存在下に水素により水素化して 3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させた後、水素化反応粗液からアルコール性不純物含有量が 0.3 重量%以下の 3-アルコキシ-1-プロパノールを蒸留により回収することを特徴とする高純度 3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法を提供する。

本発明の 5 は、水素化反応粗液中の残存アルデヒド化合物濃度を 0.5 重量%以下にすることを特徴とする本発明の 4 に記載の高純度 3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法を提供する。

本発明の 6 は、3-アルコキシ-1-プロパノールが 3-メトキシ-1-プロパノールである本発明の 4 又は 5 に記載の高純度 3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法を提供する。

本発明の 7 は、アルコール性不純物がメタノール及び/又は 2-メチル-1-ペンタノールである本発明の 6 に記載の高純度 3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法を提供する。

本発明の 8 は、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテル、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート、又はこれらの混合物である溶剤 (a) からなるレジスト用溶剤を提供する。

本発明の 9 は、溶剤 (a) に含まれるアルコール性不純物含有量が 0.3 重量%以下であることを特徴とする本発明の 8 に記載のレジスト用溶剤を提供する。

本発明の 10 は、アルコール性不純物が 2-メチル-1-ペンタノール及び/又はメタノールである本発明の 8 又は 9 に記載のレジスト用溶剤を提供する。

本発明の 11 は、本発明の 8～10 のいずれかに記載のレジスト用溶剤からなるリソグラフィー用洗浄剤を提供する。

本発明の 12 は、さらに、炭素数が 2～4 の直鎖または分岐のアルコール類 (b) を含む均質溶液からなることを特徴とする本発明の 11 に記載のリソグラフィー用洗浄剤を提供する。

本発明の 13 は、アルコール類 (b) がエタノール、1-プロパノール、2-

プロパノール、又はこれらの混合物であることを特徴とする本発明の 1 2 に記載のリソグラフィー用洗浄剤を提供する。

本発明の 1 4 は、さらに、下記の A 群の溶剤 (c) を含む均質な溶剤からなることを特徴とする本発明の 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のリソグラフィー用洗浄剤を提供する。

A 群

プロピレングリコールアルキルエーテル、
プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、
エチレングリコールアルキルエーテル、
エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、
酢酸アルキルエステル、
プロピオン酸アルキルエステル、
アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、
乳酸アルキルエステル、
脂肪族ケトン、
アルコキシブタノール、又は
これらの混合物。

本発明の 1 5 は、A 群の溶剤がプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸 n-ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、メトキシブタノール、乳酸エチル、又はこれらの混合物であることを特徴とする本発明の 1 4 に記載のリソグラフィー用洗浄剤を提供する。

本発明の 1 6 は、本発明の 8 ~ 1 0 のいずれかに記載のレジスト用溶剤及び水 (d) からなるリソグラフィー用リンス液を提供する。

本発明の 17 は、水 (d) が超純水であることを特徴とする本発明の 16 に記載のリソグラフィー用リンス液を提供する。

本発明の 18 は、さらに、水可溶性有機溶剤 (e) を含むことを特徴とする本発明の 16 又は 17 に記載のリソグラフィー用リンス液を提供する。

本発明の 19 は、水可溶性有機溶剤 (e) が、下記の A'' 群の溶剤であることを特徴とする本発明の 18 に記載のリソグラフィー用リンス液を提供する。

A'' 群

プロピレングリコールアルキルエーテル、
プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、
エチルラクテート、
メチルイソブチルケトン、
メチルエチルケトン、
アセトン、又は
これらの混合物。

本発明の 20 は、水の含有量が全有機溶剤 100 重量部に対し 0.5 ~ 200 重量部の範囲である本発明の 16 ~ 19 のいずれかに記載のリソグラフィー用リンス液を提供する。

本発明の 21 は、レジスト膜または反射防止膜のリンス用に使用される本発明の 16 ~ 20 のいずれかに記載のリソグラフィー用リンス液を提供する。

本発明の 22 は、本発明の 8 ~ 10 のいずれかに記載のレジスト用溶剤からなるレジスト組成物用溶剤を提供する。

本発明の 23 は、さらに、下記の A' 群の他の溶剤 (c') を含むことを特徴とする本発明の 22 に記載のレジスト組成物用溶剤を提供する。

A' 群

プロピレングリコールアルキルエーテル、
プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、
酢酸アルキルエステル、

プロピオン酸アルキルエステル、
アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、
乳酸アルキルエステル、
脂肪族ケトン、又は
これらの混合物。

本発明の 2 4 は、レジスト樹脂 (F) と本発明の 2 2 又は 2 3 に記載のレジスト組成物用溶剤からなるレジスト組成物を提供する。

本発明の 2 5 は、変性共重合体 (B') と本発明の 2 2 又は 2 3 に記載のレジスト組成物用溶剤からなるプリント配線板用フォトレジスト樹脂組成物を提供する。

本発明の 2 6 は、変性共重合体 (B') が共重合可能な不飽和カルボン酸 (Ua) と不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物 (Ub) との共重合体が有するカルボキシル基に、脂環式骨格を有するエポキシ基含有不飽和化合物 (Uc) を付加させた共重合体であることを特徴とする本発明の 2 5 に記載のプリント配線板用フォトレジスト樹脂組成物を提供する。

図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明にかかる高純度 3-アルコキシ-1-プロパノールのガスクロマトグラムである。横軸は保持時間 (分) を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

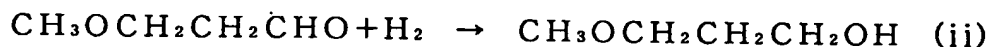
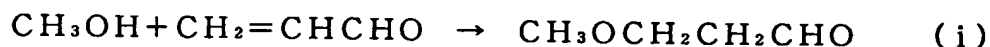
3-アルコキシ-1-プロパノールは、アクロレインと炭素数 1~4 の直鎖又は分岐アルコールを反応させて中間体 3-アルコキシ-1-プロパナールを生成させる付加反応工程、続いて 3-アルコキシ-1-プロパナールを水素化して 3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させる水素化工程、水素化反応粗液から 3-アルコキシ-1-プロパノールを蒸留により単離する蒸留工程を経て製造さ

れる。炭素数1～4の直鎖又は分岐アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノールが挙げられる。

3-アルコキシ-1-プロパノールに混入するアルコール性不純物は、そのアルキル基がアルコキシ基のアルキル基と同じであるアルコール、即ち原料として使用した炭素数1～4の直鎖又は分岐アルコール、及び／又は、2-メチル-1-ペンタノールのような原料アクロレイン中の不純物に由来するアルコールである。炭素数1～4の直鎖又は分岐アルコールは、未反応原料だけでなく、後記(vii)式のような中間体からも生ずる。

以下、3-メトキシ-1-プロパノールを代表例にして説明する。

反応式を下記に示す。



原料アクロレインとしては、プロピオンアルデヒド含有量が1重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、アクリル酸が1.0重量%以下、好ましくは0.3重量%以下のアクロレインを用いる。

(1) 付加反応工程

付加反応工程では、アクロレインの二重結合にメタノールが付加して、中間体3-メトキシ-1-プロパノールが生成する。

付加反応に際しては、触媒として水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒が用いられるが、コストの面からは水酸化ナトリウム水溶液の使用が好ましい。触媒濃度は使用する触媒によって異なり、反応が実質的に進行する範囲であれば特に制限はないが、例えば水酸化ナトリウムの場合、反応系中に10～5,000重量ppm、好ましくは50～500重量ppmである。触媒濃度があまりに少ないと十分な触媒効果が得られず、多すぎると中間体3-メトキシ-1-プロパノールの縮合反応によって不純物が増えるので好ましくない。

また、メタノールのアクロレインに対するモル比は、2～20、好ましくは5

～15である。モル比が2未満ではアクロレイン同士の重合反応が起こりやすく、20を超えると反応速度が低下し、またメタノール回収コストが増加するので好ましくない。

反応温度は、反応が実質的に進行する範囲であれば特に制限はないが、例えば-10～30℃、好ましくは-5～10℃である。反応温度があまりに低すぎると反応速度が低下し、反応温度が高すぎると反応の選択率が低下するので好ましくない。

付加反応の反応形式は、連続式、半回分式、回分式のいずれでもよい。

反応装置としては、混合槽、管型反応器等が使用できる。

(2) 水素化工程

水素化（水添ともいう）工程では、中間体3-メトキシ-1-プロパナールのアルデヒド基が水素添加されて、目的物の3-メトキシ-1-プロパノールが生成する。

3-メトキシ-1-プロパナールの水素化に際しては、触媒として白金、パラジウム、ニッケルなどの金属触媒、あるいは炭素やアルミナなどの担体にこれらの金属が担持された触媒等の水素化触媒が使用されるが、コストの面からはラネ-ニッケルの使用が好ましい。

水素化反応温度は、反応が実質的に進行する範囲であれば特に制限はないが、例えば100～200℃、好ましくは130～150℃である。水素化反応温度があまりに低すぎると水素化反応が十分に進行せず、高すぎるとメタノールの分解反応が起こるので好ましくない。

反応系の気相部の水素分圧は反応が実質的に進行する範囲であれば特に制限はないが、例えば5～20MPa、好ましくは10～15MPaである。水素分圧があまりに低すぎると水素化が十分進行せず、高すぎると反応上は問題はないが、設備費が増加するので好ましくない。

水素化反応の反応形式は、連続式、半回分式、回分式のいずれでもよい。

反応装置としては、混合槽、管型反応器等が使用できる。

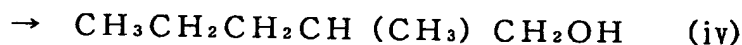
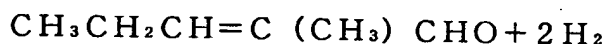
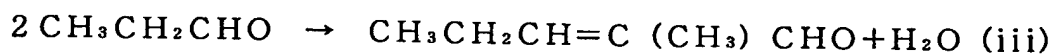
水素が十分に液相に供給されるように、攪拌、混合、分散等が行われる。

また、水素化工程後の反応粗液中にアルデヒド化合物が残存すると、蒸留工程で分解反応が起こり、メタノールなどのアルコール性不純物が発生し、目的物の3-メトキシ-1-プロパノール留分に混入するために、水素化後の反応粗液中の残存アルデヒド化合物の濃度を0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下にすることが重要である。

副生物

(プロピオンアルデヒドの影響)

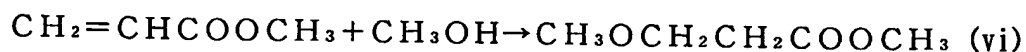
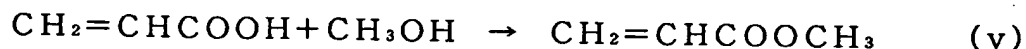
本発明において、原料アクロレインに不純物としてプロピオンアルデヒドが含まれている場合、下記式 (iii) 及び (iv) により副生物2-メチル-1-ペンタノールが生成する。



なお、式 (iii) は、プロピオンアルデヒドのアルドール縮合を経た後、脱水が生じると考えられる。

(アクリル酸の影響)

原料アクロレインに不純物としてアクリル酸が含まれている場合、下記式 (v) 及び (vi) により副生物アクリル酸メチル及びそれにメタノールが付加した3-メトキシプロピオン酸メチルが生成する。



(エタノールの影響)

反応系にエタノールが混入した場合、アクロレインと反応し、水添されて3-エトキシ-1-プロパノールが生成する。

エタノールは、原料アクロレインに含まれるアセトアルデヒドあるいは触媒由

来の酢酸の水添により生じる。

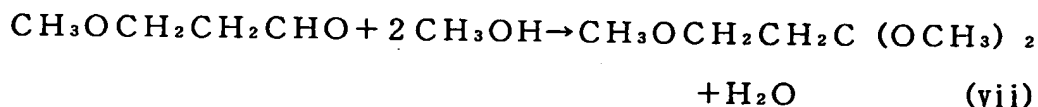
(クロトンアルデヒドの影響)

反応系にクロトンアルデヒドが混入した場合、クロトンアルデヒドとメタノールが反応し、水添されて3-メトキシ-1-プロパノールが生成する。

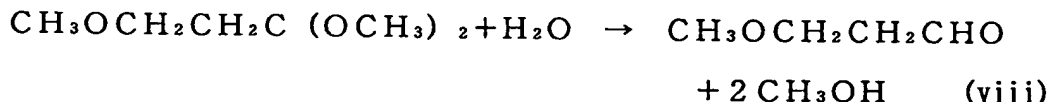
なお、クロトンアルデヒドは原料アクロレインに含まれるアセトアルデヒドのアルドール縮合により生じる。

(3-メトキシ-1-プロパノールの影響)

他の副生物としては、中間体3-メトキシ-1-プロパノールがメタノールと反応して生じる1, 1, 3-トリメトキシプロパン（即ち、3-メトキシ-1-プロパノールジメチルアセタール）が見いだされている。



1, 1, 3-トリメトキシプロパンが存在すると、水分の存在下に加熱により、中間体3-メトキシ-1-プロパノールとメタノールへの分解が生じる。



従って、3-メトキシ-1-プロパノールの水添率は、高い程良く、水添後の反応粗液中の残存濃度を0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下にする。

上記の不純物は、種類によって異なるが、誘導体の合成や機能性溶媒としての使用に影響を及ぼすので、特にアルコール性不純物含有量を所定量以下にする必要がある。

目的物の3-メトキシ-1-プロパノールと副生物の2-メチル-1-ペンタノールの標準沸点はそれぞれ153℃、150℃であり、両者は非常に近く、通常の蒸留では分離が困難であり、たとえ分離できたとしても、蒸留塔の分離段数を増やしたり、還流比を大幅に上げる必要があるため、設備費の増加や多大なエネルギーを消費するために不利である。したがって、原料としてプロピオンアルデヒド含有量が1重量%以下のアクロレインを用いることが重要である。プロピ

オンアルデヒド含有量が1重量%を超えると、上記のように蒸留分離に困難を生じ、3-メトキシ-1-プロパノール中の2-メチル-1-ペンタノール含有量を0.3重量%以下にすることができない。

(3) 蒸留工程

蒸留工程では、水素化反応粗液から目的物の3-メトキシ-1-プロパノールが蒸留により単離、回収される。

蒸留工程は、水素化反応粗液からのメタノール蒸留回収、メタノール回収残液からの低沸成分の留去、目的物3-メトキシ-1-プロパノールの蒸留精製による回収、高沸蒸留残渣の抽出しからなる蒸留処理により行われる。

蒸留操作は、連続蒸留、半回分蒸留、あるいは回分蒸留のいずれでもよい。

3-メトキシ-1-プロパノールの蒸留条件は、蒸留塔段数10～50、還流比1～10、缶液温度80～120℃、塔頂圧力5～50 torrが好ましい。

1. 3-プロパンジオール誘導体系溶剤

1, 3-プロパンジオール誘導体系溶剤としては、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテル、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート、1, 3-プロパンジオールジアルキルエーテル、1, 3-プロパンジオールジアセテートが挙げられる。

1, 3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート等は、3-アルコキシ-1-プロパノール（即ち、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテル）を利用して得られる。

特に、高純度の1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートは、高純度の3-メトキシ-1-プロパノールを使用して製造することができる。

本発明により、1, 3-プロパンジオール誘導体系溶剤、特に1, 3-プロパンジオールアルキルエーテル、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート等が高純度で得られる。例えば、高純度の3-メトキシ-1-プロパノールはアルコール性不純物（2-メチル-1-ペンタノール、メタノール、又はこ

これらの混合物、特に種々の点で影響するメタノールと2-メチル-1-ペンタノール)の合計の含有量を0.3重量%以下、好ましくは0.1重量%以下にすることが可能である。

[1]レジスト用溶剤に関して

本発明II~Vに用いる溶剤としては、1,3-プロパンジオールアルキルエーテル、1,3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオールジアルキルエーテル、1,3-プロパンジオールジアセテートの群から選ばれた少なくとも1種以上の溶剤である。

上記のアルキルエーテルのアルキル基は、本発明の目的を達成するものであれば特に制限はないが、好ましくは、炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル基である。

上記1,3-プロパンジオールアルキルエーテルとしては、1,3-プロパンジオールメチルエーテル、1,3-プロパンジオールエチルエーテル、1,3-プロパンジオール-1-プロピルエーテル、1,3-プロパンジオール-2-プロピルエーテル、1,3-プロパンジオール-n-ブチルエーテル、1,3-プロパンジオール-iso-ブチルエーテル、1,3-プロパンジオール-t-ブチルエーテル等が挙げられる。これらは2種以上の混合物であってもよい。

上記1,3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテートとしては、1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオールエチルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオール-1-プロピルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオール-2-プロピルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオール-n-ブチルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオール-iso-ブチルエーテルアセテート、1,3-プロパンジオール-t-ブチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらは2種以上の混合物であってもよい。

上記1,3-プロパンジオールジアルキルエーテルとしては、前記1,3-ブ

ロパンジオールアルキルエーテルに対応したジアルキルエーテルが例示される他、ジアルキルエーテルのアルキル基として異なるアルキル基の組み合わせからなるもの等も例示される。

上記溶剤は、安全性及び溶解性が極めて高い。

溶剤 (a)

上記溶剤の中で、本発明II～Vに用いる溶剤としては、好ましくは、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテル、1, 3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート、又はこれらの混合物であり、これらを溶剤 (a) という (ここで、アルキルエーテル基は炭素数1～4の直鎖又は分岐のものである。)。

溶剤 (a) は単独で用いられる他、2種以上を任意の割合に混合して用いることもできる。

2種以上の混合物としては、例えば1, 3-プロパンジオールメチルエーテルと1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート、1, 3-プロパンジオールエチルエーテルと1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートが挙げられる。

また、溶剤 (a) は単独で用いられる他、後述するA群の溶剤 (c) の中の溶剤と任意の割合に混合して用いることもできる。例えば、1, 3-プロパンジオールメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、1, 3-プロパンジオールエチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルと1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルと1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート、などが好ましいものとして挙げられる。

2種以上の混合物としては、上記の中でも1, 3-プロパンジオールのアルキルエーテル及び／又はアルキルエーテルアセテートが特に好ましく、具体的には、1, 3-プロパンジオールのメチルエーテルとメチルエーテルアセテートとの組

み合わせが例示される。

なお、本発明において上記溶剤（a）には後述する各種溶剤や水が混合されて、均質溶液として使用されるが、均質溶液とは、使用条件において、好ましくは各溶剤及び水が完全に溶解した溶液である場合の他に、分離層を形成していなければ、ある成分が他の成分中に分散状態にある場合も指す。

また、上記溶剤（a）に各種溶剤が混合されて使用される場合、該各種溶剤が蒸発が著しかったり、レジストに残存したりして、乾燥レジスト塗膜の均質性や緻密性に影響を与えない範囲で、該各種溶剤は選択される。さらに、好ましくは、該各種溶剤の沸点が溶剤（a）の沸点よりも低いものも使用される。

以下、本発明IIの中の溶剤に係る固有事項について説明する。

本発明のリソグラフィ用洗浄液は、溶剤（a）単独であっても、さらに下記アルコール類（b）及び／又はA群の溶剤（c）との混合物の均質な溶剤であってもよい。

アルコール類（b）

炭素数が2～4の直鎖または分岐アルキル基を有するアルコール類（b）としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、及びこれ等の混合物が挙げられるが、安全性等を考慮するとエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、及びこれ等の混合物が好ましい。

2種以上のアルコールを組み合わせる例としては、例えば、エタノールと1-プロパノール、エタノールと2-プロパノールの組み合わせが挙げられる。

本発明において用いることができるアルコール類は、これら具体的に例示されたものに限定されるものでないことはいうまでもないことである。

A群の溶剤（c）

A群の溶剤（c）としては、プロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、エチレングリコールアルキルエー

テル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、酢酸アルキルエステル、プロピオン酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、乳酸アルキルエステル、脂肪族ケトン、アルコキシブタノール、及びこれらの混合物が挙げられる。A群の溶剤(c)は、2種以上を混合して使用することもできる。なお、エチレングリコール系は有害性が問題になる場合には、使用しないようにすることもできる。

上記のアルキルエーテルのアルキル基は、本発明の目的を達成するものであれば特に制限はないが、例えば、炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル基である。

溶剤(c)は、好ましくは、(1)プロピレングリコールアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテルなど、(2)プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど、(3)エチレングリコールアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどが、(4)エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど、(5)酢酸アルキルエステルとしては、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸n-アミルなど、(6)プロピオン酸アルキルエステルとしては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルなど、(7)アルコキシプロピオン酸アルキルエステルとしては、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチルなど、(8)乳酸アルキルエステルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルなど、(9)脂肪族ケトンとしては、2-ブタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノンなど、(10)アルコキシブタノールとしては、メトキシブタノール、エトキシブタノールなど

が挙げられる。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸 n -ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、メトキシブタノールが挙げられる。

本発明において用いることができるA群の有機溶剤は、これら具体的に例示されたものに限定されるものでないことはいうまでもないことである。

リソグラフィー用洗浄剤としての各溶剤の混合比

溶剤(a)とアルコール類(b)とA群の溶剤(c)の混合比は、それらの種類によって異なるが、一般には、溶剤(a)：アルコール類(b)：A群の溶剤(c)の混合重量比(以下、同じ)は、10～100：0～80：0～80、好ましくは、40～90：5～60：5～60、更に好ましくは、60～80：10～40：10～40である。

以下、本発明IIIの中の前記溶剤に係る固有事項について説明する。

本発明のリソグラフィー用リンス液は、前記溶剤(a)と水(d)からなる均質溶液である。

また、本発明のリソグラフィー用リンス液は、前記溶剤(a)と水(d)と、さらに、他の水可溶性有機溶剤(e)からなってもよい。

水(d)としては、イオン交換水、蒸留水、限外濾過膜処理水などが挙げられるが、好ましくはこれらを組み合わせて得られる超純水である。

超純水とは、比抵抗値が約 $10 \times 10^4 \sim 1800 \times 10^4$ の水である。

水可溶性有機溶剤(e)

上記水可溶性有機溶剤(e)としては、レジスト或いは反射防止膜などの溶剤或いはリンス液として従来用いられ、水に可溶性の有機溶剤であればいずれの

のでも使用可能である。

水可溶性有機溶剤（e）は、具体的には、下記のA”群の溶剤である。

A”群：プロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、エチルラクテート（EL）、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、又はこれらの混合物。

上記のアルキルエーテルのアルキル基は、本発明の目的を達成するものであれば特に制限はないが、例えば、炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基である。

上記プロピレングリコールアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等が挙げられ、またプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。

リンス液中の好ましい水の含有量は、使用する溶剤により異なり一義的に定めることはできないが、一般的には有機溶剤（a）及び必要に応じて加えられる水可溶性有機溶剤（e）等の合計である全有機溶剤100重量部に対して、0.5～200重量部、好ましくは0.5～100重量部である。

[本発明II及びIIIのリソグラフィー用溶剤の使用]

以下、リソグラフィー用洗浄液及びリソグラフィー用リンス液に使用する溶剤を纏めてリソグラフィー用溶剤という。

リソグラフィー用溶剤は、公知のポジ型レジスト、ネガ型レジスト、反射防止膜等に適用することができる。

キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるレジスト材料は本発明のリソグラフィー用洗浄剤が適用されるに好ましいものである。

また、化学増幅型レジストも本発明のリソグラフィー用溶剤が適用されるに好ましいレジストである。

一方、露光による基板での反射光を防止したり、レジスト層内での干渉波の発生を抑えるために塗布される公知の反射防止膜用組成物のうち、溶剤が有機溶剤系のものの一部には本発明のリソグラフィー用溶剤が洗浄剤として適用できる。

本発明のリソグラフィー用溶剤の適用を更に具体的に説明する。

例えば、レジスト組成物の塗布がスピコート法によりなされる場合は、レジスト或いは反射防止膜のビードが基板縁に形成される傾向があるが、本発明のリソグラフィー用溶剤を回転する縁ビード上にスプレーすることによりビードの流動を促進させ、基板上に実質的に均一な厚みを有するレジスト膜或いは反射防止膜の形成をなすことができる。また、基板側面周辺或いは背面に回り込んだレジスト或いは反射防止膜は本発明のリソグラフィー用溶剤のスプレーにより除去することができる。

本発明のリソグラフィー用リンス液は、水を含有するため水溶液から形成された膜ともなじみがよく（接触角が小さい）、水溶液から形成された反射防止膜に対しても良好なリンス効果が得られる。

また、例えばポジ型レジストの場合で基板とレジスト膜の間に反射防止膜が存在する場合、露光、現像により、パターンが形成された後、レジスト膜のない部分の反射防止膜をこのリンス液を用い湿式除去することもできる。

また、上記レジスト膜或いは反射防止膜の塗布は塗布装置を用いて行われるが、レジスト或いは反射防止膜が基板上に塗布された後、塗布後の装置を別種の材料の塗布装置として再度利用することがある。例えばレジストから反射防止膜、レジストから別種のレジスト或いは反射防止膜からレジスト等の塗布装置として使用する場合がある。このような場合には別種の材料の塗布装置として使用する前に当該塗布装置を洗浄するが、このような場合にも本発明の溶剤をリンス液として有効に利用することができる。

レジストパターンが形成された後、レジストパターンを利用してエッチング、メッキ、イオン拡散など所定の回路素子形成処理が行われた後、レジストパターンは、本発明の溶剤を洗浄液として用いて、剥離される。

剥離後、必要に応じて更に、本発明の洗浄液やリンス液によりリンスを行うことができる。

また、剥離溶剤が本発明の洗浄液と異なり非水溶性の場合や、アミン系有機溶剤の場合には、必要に応じて本発明の洗浄液によりリンスした後、純水リンスをすることもできる。また、本発明のリソグラフィー用溶剤は、塗布装置の洗浄、リンスにも有効に利用することができる。

以下、本発明IVの中の溶剤に係る固有事項について説明する。

レジスト用溶剤 (A)

本発明IVでは、レジスト組成物用溶剤 (A) は、前記溶剤 (a) からなる。レジスト組成物用溶剤 (A) は、溶剤 (a) 単独でも、溶剤 (a) と他の溶剤 (c') との混合物であってもよい。

溶剤 (a) は、不純物、特にアルコール性不純物の含有量が低いことが好ましく、例えば、0.3重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。溶剤 (A) 中にアルコール性不純物が多く含まれていると、溶剤の蒸発の順序が異なるので一定の品質の均質な塗膜が得られにくいことがある。

アルコール性不純物としては、メタノール、2-メチル-1-ペンタノール等が挙げられる。たとえば、沸点の低いアルコールが含まれていると、表面乾燥だけが促進されて均質な塗膜が得られにくい。また、沸点の低いアルコールがメタノールであると、有毒物質であり、作業環境の管理をシビアにしなければならない。さらに、メタノールはレジストに使用される銅被膜に対して腐食性を示しやすい。一方、沸点の高いアルコールはベイクンしても塗膜に残存しやすく、したがって、緻密なレジスト層が得られにくい。

溶剤 (c')

本発明IVのレジスト組成物用溶剤は、上記溶剤 (a) と他の溶剤 (c') との混合溶剤からなってもよい。

該他の溶剤 (c') としては、下記のA' 群が挙げられる。

A' 群としては、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、酢酸アルキルエステル、プロピオン酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、脂肪族ケトンが挙げられる。

(1) プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが例示される。

(2) プロピレングリコールアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが例示される。

(3) 乳酸アルキルエステルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルなどが例示される。

(4) 酢酸アルキルエステルとしては、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸n-アミルなどが例示される。

(5) プロピオン酸アルキルエステルとしては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル (P n B) などが例示される。

(6) アルコキシプロピオン酸アルキルエステルとしては、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチルなどが例示される。

(7) 脂肪族ケトンとしては、2-ブタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノンなどが例示される。

これらは2種以上の混合物であってもよい。

溶剤 (a) と他の溶剤 (c') との混合割合は、混合溶剤中の溶剤 (a) の含有量が10から100重量%の範囲である。混合割合は、選択される溶剤によっ

て異なる、例えば、1, 3-プロパンジオールメチルエーテルや1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートの場合には、50から100重量%が好ましく、より好ましくは、50から90重量%である。

[2]レジスト樹脂等に関して

レジスト成分 (B)

本発明IVのレジスト組成物 (F) におけるレジスト成分 (B) は、従来周知或いは公知のポジ型或いはネガ型レジストのいずれのものでもよい。

本発明で使用することができるレジストの代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるものや、化学増幅型ポジレジストなどが挙げられる。ネガ型では、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むものや、芳香族アジド化合物を含有するもの或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するものや、ジアゾ樹脂を含むものや、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物や、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなる化学増幅型ネガレジストなどが挙げられる。

2. 1. キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型レジスト

好ましいレジスト成分 (B) としては、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型レジストである。ポジ型レジストは従来より種々のものが知られており、本発明においてはそのいずれのものでもよく、特に限定されるものではない。

キノンジアジド系感光剤

上記キノンジアジド系感光剤としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが挙げられる。

スルホン酸のエステル或いはアミド化合物は、該当するキノンジアジドスルホ

ン酸或いはキノンジアジドスルホニルクロリドと、水酸基を有する化合物或いはアミノ基を有する化合物との縮合反応により得られる。

水酸基を有する化合物としては、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、ナフトール、p-メトキシフェノール、ビスフェノールA、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールメチルエーテル、没食子酸、 α 、 α' 、 α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1，3，5-トリイソプロピルベンゼン、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等が、またアミノ基を有する化合物としてはアニリン、p-アミノジフェニルアミン等が挙げられる。

これらキノンジアジド系感光剤は、単独で或いは2種以上の混合物として用いることができる。

アルカリ可溶性樹脂

一方、アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或いはメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。

ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール、t-ブチルフェノール、エチルフェノール、2-ナフトール、1，3-ジヒドロキシナフタレン等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮重合生成物が挙げられる。

これら、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂は、必要に応じ2種以上を組み合わせて用いることができ、更には皮膜形成性等の改善のため、他の樹脂を添加することもできる。また、キノンジアジドスルホン酸エステルとして、フェノール類とアルデヒド類或いはケトン類との重縮合物とキノンジアジドスルホン酸とのエステルを用いることもできる。

上記キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂との使用割合は、具体的に使用される感光剤及びアルカリ可溶性樹脂により異なり、一般的には重量比で1

: 1 ~ 1 : 20 の範囲が好ましいが、本発明がこれに限定されるものではない。

2. 2. 化学増幅型レジスト

レジスト成分 (B) として、化学増幅型レジストも好ましく用いる。この化学増幅型レジストは、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により、放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するものである。

化学増幅型ポジレジストは、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂を含むものである。

また、化学増幅型レジストとしては、上記のもの以外にも、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、酸の存在下に分解され、アルカリ可溶性樹脂の溶解性制御効果を低下させる或いはアルカリ可溶性樹脂の溶解性を促進させる化合物を含有するものも知られており、このようなものも使用し得る。

酸発生化合物

上記放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物としては、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタンのようなビススルホニルジアゾメタン類、メチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタンのようなビススルホニルメタン類、シクロヘキシルスルホニルシクロヘキシルカルボニルジアゾメタンのようなスルホニルカルボニルジアゾメタン類、2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル) プロピオフェノンのようなスルホニルカルボニルアルカン類、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネートのようなニトロベンジルスルホネート類、ピロガロールトリスメタンスルホネートのようなアルキル或いはアリールスルホネート類、ベンゾイントシレートのようなベンゾインスルホネート類、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミドのようなN-スルホニルオキシイミド類、(4-フルオロ-ベンゼンスルホニルオキシ)-3, 4, 6-トリメチル-2-ピリドンのようなピロリドン類、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-(3-ビニルフェニル)-エチル-4-クロロベンゼン

スルホネートのようなスルホン酸エステル類、トリフェニルスルホニウムメタン
スルホネートのようなオニウム塩類等が挙げられ、これらの化合物は、単独で又
は2種以上を混合して用いることができる。

酸感応性基含有樹脂

また、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のような
アルカリ可溶性基を生成する酸感応性基含有樹脂は、酸の存在下に分解する酸感
応性基とアルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性樹脂部からなる。前記酸感応
性基としては、ベンジル基のような置換メチル基、1-メトキシエチル基、1-
ベンジルオキシエチル基などの1-置換エチル基、t-ブチル基などの1-分岐
アルキル基、トリメチルシリル基などのシリル基、トリメチルゲルミル基などの
ゲルミル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、アセチ
ル基などのアシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テト
ラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基などの環式酸分解基等が
挙げられる。これらの酸分解性基のうち好ましいものは、ベンジル基、t-ブチ
ル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラ
ニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等である。

また、フェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基を
有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えばヒドロキシスチレン、ヒドロキシ-
 α -メチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、ヒドロキシアダマンチル（メ
タ）アクリレート、カルボキシアダマンチル（メタ）アクリレート、ビニル安息
香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、アクリル酸、
メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン
酸、ケイ皮酸などのビニル単量体からの重合体或いは共重合体、これら単量体の
少なくとも1種と他の単量体との共重合体、ノボラック樹脂のような縮重合樹脂
が挙げられる。

[3]レジスト組成物に関して

本発明IVのレジスト組成物（F）は、前記レジスト用溶剤（A）と前記レジスト成分（B）からなる。レジスト組成物（F）には、使用目的に応じて界面活性剤、増感剤等の従来から公知の各種添加剤を適宜配合することができる。

溶剤（A）のレジスト成分（B）に対する使用量は、使用するレジストの種類、更には主溶剤として何を用いるかにより変わるが、通常レジスト成分（B）の固形分100重量部に対し、50～3,000重量部、好ましくは70～2,000重量部、更に好ましくは100～1,000重量部である。

レジストパターンの形成

本発明のレジスト組成物（F）を用いたレジストパターンの形成は、例えば次のようにして行われる。

まず、レジスト組成物（F）は、レジスト成分（B）を前記溶剤（A）に溶解して製造され、必要に応じてフィルタ濾過により不溶物が除去される。

得られた濾液は、スピンコート、ロールコート、リバースロールコート、流延塗布、ドクターコートなど従来から公知の塗布法により、プリベーク後の膜厚が例えば0.01～1,000 μ mとなるようシリコン、ガラス等の基板上に塗布される。レジストの塗布に先立ち或いは塗布形成されたレジスト膜上に、必要に応じて反射防止膜が塗布、形成される。

反射防止膜としては、例えば染料を添加したポリアミン酸またはポリブテン酸（米国特許第4910122号）、染料を添加した共重合体（例えば特開平6-118656号等）、無水マレイン酸重合体、無水イタコン酸重合体、ポリアクリレートまたはポリメタクリレートからなる重合体に染料等をグラフトさせたもの（米国特許第2751373号、米国特許第2811509号、米国特許第3763086号、米国特許第3854946号、米国特許第4609614号）、アミノ芳香族発色団と無水基を有する重合体との反応生成物（米国特許第5294680号）、水溶性ポリマーと水溶性パーフルオロカルボン酸から成るもの（特開平5-188598号）、水溶性高分子を含むテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アルカリ溶液（特開平6-69120号）、水溶性膜形成

成分とフッ素系界面活性剤からなるもの（特開平6-148896号）、パーフロロアルキルカルボン酸、有機アミン、ポリビニルピロリドンからなるもの（特願平7-131096号）、パーフロロアルキルスルホン酸、有機アミン、ポリビニルピロリドン、水溶性アルキルシロキサン重合体からなるもの（特願平8-129056号）など、有機溶剤或いは水溶液から形成されるものが挙げられる。

基板に塗布されたレジスト組成物は、例えばホットプレート上でプリベークされて溶剤が除去され、レジスト膜が形成される。プリベーク温度は、用いる溶剤或いはレジストの種類により異なり、通常30～200℃、好ましくは50～150℃程度の温度で行われる。

レジスト膜が形成された後、露光が行われるが、使用するレジストにより各々感光域が異なるため、レジストの感光域に応じた露光源を用いて露光が行なわれる。露光は、例えば高圧水銀灯、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2レーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じマスクを介し、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等により所定のパターン状の照射が行われる。

露光後、現像性、解像度、パターン形状等を改善するため、必要に応じアフターベークが行われた後、現像が行われる。また、現像後、必要があれば反射防止膜等の除去のためガスプラズマなどによる乾式エッチングが行なわれ、レジストパターンが形成される。

上記レジストの現像は、通常現像液を用い、露光域と未露光域の溶剤に対する溶解性或いはアルカリ溶液に対する溶解性の差を利用して行われる。

アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ベンジルアミンなどのアミン類、ホルムアミドなどのアミド類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの第4級アンモニウム塩類、ピロール、ピペラジンなどの環状ア

ミン類等を溶解した水溶液或いは水性溶液が用いられる。

基板に塗布されたレジストは、ベークされて溶剤が除去され、厚さが通常0.4～2.5ミクロン、反射防止膜が存在する場合1～2.5ミクロン程度のレジスト膜とされる。

レジスト組成物（F）の用途

本発明のレジスト組成物（F）は、半導体デバイスの製造或いは液晶表示素子の製造等種々の用途において使用することができるが、半導体製造用或いは液晶表示素子製造用のフォトレジスト組成物として用いるのが好ましい。

以下、本発明Vに固有の事項について説明する。

本発明のプリント配線板用フォトレジスト樹脂組成物（F'）は、前記レジスト組成物（F）の中で、樹脂成分として、特定の変性共重合体（B'）を使用したものであり、前記溶剤（A）と特定の変性共重合体（B'）とからなる。

但し、本発明でVでは、溶剤（A）は、前記溶剤（a）が主溶剤である。

また、溶剤（A）は、主溶剤（a）及び前記他の溶剤（c'）との混合溶剤からなっているもよい。

他の溶剤（c'）のうち、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが変性共重合体（B'）との相溶性の観点からより好ましい。

なお、主溶剤同士や他の溶剤（c'）との併用溶剤と混合した溶剤の場合であっても、塗膜の均質性、緻密性を向上させるには、アルコール性不純物の含有量は前述の範囲が好ましい。

溶剤（A）中の主溶剤（a）の含有量は、好ましくは、50重量%以上、更に好ましくは80～100重量%である（主溶剤及び併用する溶剤の合計は100重量%である）。

選択される主溶剤によって適用範囲は異なるが、例えば、1,3-プロパンジオールメチルエーテルや1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートの

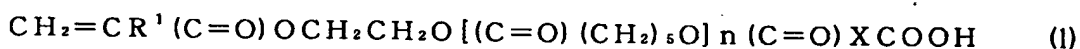
場合には、50～100重量%が好ましく、より好ましくは、50～90重量%である。

変性共重合体 (B')

本発明において用いる好ましい変性共重合体 (B') は、共重合可能な不飽和カルボン酸 (Ua) と不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物 (Ub) との共重合体が有するカルボキシル基に、脂環式骨格を有するエポキシ基含有不飽和化合物 (Uc) を付加させた変性共重合体 (B') である。

不飽和カルボン酸 (Ua)

変性共重合体 (B') に使用する共重合可能な不飽和カルボン酸 (Ua) とは、「不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物 (Ub)」と共重合することができ、分子中に不飽和基を含有し、且つ少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物である。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸の他、一般式 (1) で表せる化合物が例示できる。一般式 (1) 中、nは1～10の整数を示し、R'は水素原子またはメチル基を示す。Xはアルキレン基を示し、特に好ましくは炭素数1～3のアルキレン基である。一般式 (1) の化合物は、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートにε-カプロラク톤を付加して得られる化合物に、さらに、コハク酸、マロン酸、アジピン酸等を反応させることにより製造することができる。



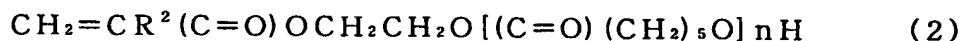
(式中、nは1～10の整数であり、R'は水素原子またはメチル基を示し、Xはアルキレン基を示す。)

共重合可能な不飽和カルボン酸 (Ua) としては、一般的に使用されるアクリル酸またはメタクリル酸が使用される。

不飽和化合物 (Ub)

不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物 (Ub) としては、上記不飽和カルボン酸 (Ua) と共重合可能な化合物であって、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メ

タ) アクリレートその他、一般式(2)で表される化合物のエステル類、スチレン、ヒドロキシスチレンなどのスチレン類、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等が例示できる。一般式(2)中、 n は1~10の整数を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。一般式(2)の化合物は、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートに ϵ -カプロラク톤を付加させることにより製造することができる。



(式中、 n は1~10の整数であり、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。)

不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物(Ub)としては、使用用途に応じて変更することができ、一般的にはメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルが使用される。

共重合可能な不飽和カルボン酸(Ua)と不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物(Ub)との構成モル比は、3:7~7:3、好ましくは6:4である。(a)と(b)との構成モル比がこの範囲にあることにより耐候性、密着性に優れた樹脂が得られるからである。

エポキシ基含有不飽和化合物(Uc)

得られる共重合体の側鎖のカルボキシル基に付加させる脂環式骨格を有するエポキシ基含有不飽和化合物(Uc)としては、分子内に少なくとも1種類の脂環式骨格を有する不飽和基含有エポキシ化合物であり、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートやそのカプロラクトン変性物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートやそのカプロラクトン変性物などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用して配合してもよい。脂環式骨格を有する化合物を配合することにより、組成物の耐水性及び耐酸性が向上する。

エポキシ基含有不飽和化合物(Uc)の使用量は、(Ua)と(Ub)との共重合体1kgに対し、エポキシ基含有不飽和化合物(Uc)に由来する二重結合量が、0.5~4.0モル、特に1.0~3.5モルになるように使用することが好ましい。0.5モルより少ない場合には、十分な硬化性が得られないことがあり、4.0モルより多い場合には貯蔵安定性に劣る場合がある。なお、変性共重合体はカル

ポキシル基が残存していることが好ましい。

共重合可能な不飽和カルボン酸 (IIa) と不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物 (IIb) との重合反応は、常法に従って行い、共重合体を製造した後、得られた共重合体側鎖のカルポキシル基に脂環式骨格を有するエポキシ基含有不飽和化合物 (IIc) を付加させる。

付加反応は、温度 130℃ 以下で行うことが好ましく、特に 90℃～130℃ であることが好ましい。90℃ より低いと実用上十分な反応速度が得られないことがあり、130℃ より高いと熱によるラジカル重合によって変性共重合体 (B') の二重結合部が架橋し、ゲル化物が生じることがある。

重合反応および付加反応には、溶剤を使用することができる。この反応溶剤には特に制限はなく、原料及び生成物を溶解するものであればよい。特に好ましい溶剤として低毒性およびレジスト特性の良好さから前記溶剤 (a) である主溶剤、あるいは主溶剤と他の溶剤 (c') との混合溶剤を用いてもよい。

付加反応においては、十分な反応速度を得るために、触媒を用いることが好ましい。触媒としては、トリフェニルフォスフィン、トリブチルフォスフィンなどのフォスフィン類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミンなどのアミン類、ジメチルスルフィドなどのスルフィド類などを用いることができるが、反応速度面からフォスフィン類が好ましい。

これらの触媒の使用量は、脂環式骨格を有するエポキシ基含有不飽和化合物 (IIc) 100 重量部に対して、好ましくは、0.01～10 重量部、更に好ましくは 0.5～5.0 重量部である。触媒量が 0.01 重量部より少ない場合には十分な反応速度が得られないことがあり、10 重量部より多く加えると生成した樹脂の諸物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

反応中のゲル物の生成を防止するために、付加反応はハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジンなどの重合禁止剤の存在下で行うことが好ましい。これらの重合禁止剤の量は反応液全体に対して 1～10,000 ppm であることが好ましい。重合禁止剤量が反応液全体に対して 1 ppm 未

満であると十分な重合禁止効果が得られないことがあり、10,000 ppmを超えると生成した樹脂の諸物性に悪影響を及ぼす恐れがある。同様の理由から、本付加反応は分子状酸素含有ガス雰囲気下で行うことが好ましい。酸素濃度は反応系中に爆発性混合物を形成しないような濃度であればよいが、通常は反応液全体に対して1～7重量%になるように調整する。

レジスト樹脂組成物 (F')

変性共重合体 (B') (以下、「レジスト樹脂」と称することもある。)の使用量 (レジスト樹脂濃度) は、使用するレジスト樹脂の種類、更には主溶剤として何を用いるかにより変わるものの、変性共重合体 (B') と溶剤 (A) の合計量の20～80重量%が好ましく、更に好ましくは30～60重量%である。レジスト樹脂濃度が20重量%より小さいとレジスト樹脂組成物の使用時に十分な硬化反応速度が得られないことがあり、80重量%以上であると使用時に硬化が進みすぎて塗膜が脆くなる恐れがある。

反応性希釈剤 (C)

フォトレジスト樹脂組成物 (F') には、用途及び要求される塗膜性能等に応じて適宜、1個以上の (メタ) アクリル基を有する反応性希釈剤 (C) を配合することができる。

反応性希釈剤 (C) としては、変性共重合体 (B') を溶解し得るものであれば特に制限はない。例えば、イソボニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート等のアルキルあるいはシクロアルキル (メタ) アクリレート；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート；エチレングリコールのモノまたはジ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコールの (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールのモノまたはジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールのモノまたはジ (メタ) アクリレート等のグリコールのモノまたはジ (メタ) アクリレート；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、グリシジル

(メタ) アクリレート等のエポキシ基含有(メタ) アクリレート; グリセリンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールのトリまたはテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオール、又はポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジ(メタ) アクリレート等が例示できる。これらのうち、引火点が100℃以上であるものが製造工程における安全性確保の面から好ましい。

反応性希釈剤(C)は、変性共重合体(B') 100重量部に対して1~150重量部の割合で配合される。

重合開始剤(D) など

本発明のフォトレジスト樹脂組成物(F') には、重合開始剤(D) が配合される。重合開始剤(D) としては、特に制限はなく、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ケタール類、ベンゾフェノン類、キサントン類、パーオキサイド類等の公知慣用のものを用いることができる。重合開始剤は、硬化性樹脂組成物中に1~10重量%の割合で配合することが好ましい。

本発明に用いるフォトレジスト樹脂組成物(F') には、必要に応じてエポキシ樹脂等の反応性樹脂、硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー及び炭酸カルシウム等の充填剤、フタロシアニングリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタン及びカーボンブラック等の着色用顔料、密着性付与剤及びレベリング剤等の各種添加剤並びにハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の重合禁止剤等を配合することができる。

従来の低純度の3-アルコキシ-1-プロパノール、特に3-メトキシ-1-プロパノールは、アルコール性不純物が多く含まれているので、フォトレジストなどの硬化性樹脂の溶剤に使用した場合、塗膜からの溶剤の蒸発の順序が異なるので一定の品質の、例えば、均質な塗膜にならない。例えば、沸点の低いアルコールが含まれていると、表面乾燥だけが促進されて均質な塗膜が得られない。特に、沸点の低いメタノールは、塗膜形成に対する影響が大きいのみならず、有毒

物質であり、作業環境の管理をシビアにしなければならない。さらに、メタノールはレジストに使用される銅被膜に対して腐食性がある。

一方、2-メチル-1-ペンタノール等の沸点の高いアルコール性不純物は、ベイクしても塗膜に残存しやすいので、塗膜形成時に緻密なレジスト層が得られにくい。

また、3-メトキシ-1-プロパノールは、1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート等と混合して使用することが多いので、ベイク等の高温で使用すると、エステル交換などで別の物質が生成することがあり、また前記硬化性樹脂溶液ではポットライフの変動を起こす可能性がある。

これに対して、本発明の高純度3-アルコキシ-1-プロパノール、特に高純度3-メトキシ-1-プロパノールは、上記問題が緩和され、リサイクル使用しやすいので、作業環境や環境保護の観点からもメリットがあり、前記硬化性樹脂溶液からの塗膜は均質で緻密なものである。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

なお、「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示す。

以下、本発明 I を具体的に説明する。

反応器としては、ジャケット、攪拌機付きの、容量10リットル槽型反応器（SUS316製）を使用した。

高圧水素化反応器としては、ジャケット付きの気泡塔型反応器（SUS316製）を使用した。

蒸留装置としては、ガラス製真空ジャケット付きオルダーショウ型蒸留塔（40段）を使用した。

分析方法

(1) 水分

JIS K0068に準拠してカルフィッシャー法により測定した。

(2) ガスクロマトグラフ (GC) 分析

装置: HP 6890 (ヒューレットパッカード (株) 社製)

検出器: FID

キャピラリーカラム: DB-WAX (J&W社製) 30m×0.25mm (膜厚0.25μm)

キャリアーガス: ヘリウム1.0ml/分 (圧力12.1psi)、スプリット比=1:100

カラム温度: 50~150℃ (昇温速度5℃/分)

注入口及び検出器温度: 250℃

試料注入量: 0.2μl (ニートサンプル)

成分の同定: () 内に保持時間 (分) を示す。

アクロレイン (2.54)、メタノール (2.85)、2-メチル-1-ペンタノール (9.80)、1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート (10.39)、3-メトキシ-1-プロパノール (11.66)、不明成分 (2.29, 11.84, 12.00, 12.26等)

成分の定量: 同定成分は重量%、不明成分は面積%による。

(実施例 I-1)

反応器にアクロレイン (プロピオンアルデヒド濃度0.2重量%) 192g/hr、メタノール1,081g/hr、5重量%NaOH水溶液2.2g/hrを連続的に供給し、反応温度0℃で、50時間原料を供給して、付加反応を行った。反応マスは反応器からオーバーフローさせて抜き取り、20%酢酸水溶液で中和後、水素化反応器に供給した。原料供給開始後40時間目の反応マスをガスクロマトグラフ (GC) 分析したところ、アクロレイン0.1重量%、メタノール76.4重量%、3-メトキシ-1-プロパノール18.7重量%が含まれて

いた。アクロレインの転化率は99%、3-メトキシ-1-プロパナールの選択率は81%であった。

上記反応マスを高圧水素化反応器に連続的に供給し、水素圧10MPa、反応温度130℃、滞留時間1時間で、50時間供給して、水素化反応を行った。また、水素化触媒としてラネーニッケルを反応マスに対して3容量%になるように連続的に供給した。水素化反応粗液は、高圧水素化反応器より連続的に抜き出し、触媒を濾別して、室温で貯蔵した。反応マス供給開始後40時間目の水素化反応粗液よりラネーニッケルを濾別し、濾液をGC分析したところ、メタノール75.5重量%、3-メトキシ-1-プロパノール18.9重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.02重量%が含まれていた。3-メトキシ-1-プロパナールの転化率、3-メトキシ-1-プロパノールの選択率共に100%であった。また、濾液の赤外線吸収スペクトル(IR)分析を行ったところ、アルデヒドに由来する吸収は認められなかった。

貯蔵した水素化反応粗液3,500gを蒸留装置の蒸留釜に供給して、回分蒸留し、3-メトキシ-1-プロパノール留分500gを得た。ガスクロマトグラフ分析の結果、この留分の組成は、3-メトキシ-1-プロパノール99.8重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.07重量%であった。

ガスクロマトグラムを第1図に示す。

(比較例I-1)

反応器にアクロレイン(プロピオンアルデヒド濃度1.5重量%)192g/hr、メタノール1081g/hr、5重量%NaOH水溶液2.2g/hrを連続的に供給し、実施例I-1と同様の条件で反応させた。40時間目の反応マスをGC分析したところ、アクロレイン0.1重量%、メタノール76.4%、3-メトキシ-1-プロパナール18.6重量%であった。アクロレインの転化率は99%、3-メトキシ-1-プロパナールの選択率は80%であった。

上記反応マスを実施例1と同様の条件で水素化反応させた。40時間目の水素

化反応粗液よりラネーニッケルを濾別し、濾液をGC分析したところ、メタノール75.5重量%、3-メトキシ-1-プロパノール18.9重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.1重量%を含んでいた。3-メトキシ-1-プロパノールの転化率、3-メトキシ-1-プロパノールの選択率共に100%であった。また、濾液のIR分析を行ったところ、アルデヒドに由来する吸収は認められなかった。

水素化反応後の粗液3,500gを実施例I-1と同様にして回分蒸留し、3-メトキシ-1-プロパノール留分500gを得た。GC分析の結果、この留分の組成は、3-メトキシ-1-プロパノール99.3重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.5重量%であった。

(比較例I-2)

反応器にアクロレイン（プロピオンアルデヒド濃度0.2重量%）192g/hr、メタノール1081g/hr、5重量%NaOH水溶液2.2g/hrを連続的に供給し、実施例I-1と同様の条件で反応させた。40時間目の反応粗液をGC分析したところ、アクロレイン0.1重量%、メタノール76.4重量%、3-メトキシ-1-プロパノール18.7重量%であった。アクロレインの転化率は99%、3-メトキシ-1-プロパノールの選択率は81%であった。

上記反応マスを高圧水素化反応器に連続的に供給し、反応温度を60℃にした以外は、実施例I-1と同様にして水素化反応を行った。40時間目の水素化反応粗液よりラネーニッケルを濾別し、濾液をGC分析したところ、メタノール75.5重量%、3-メトキシ-1-プロパノール18.2重量%、3-メトキシ-1-プロパノール0.7重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.02重量%であった。3-メトキシ-1-プロパノールの転化率は96%、3-メトキシ-1-プロパノールの選択率は100%であった。

水素化反応粗液3,500gを実施例I-1と同様にして回分蒸留し、3-メトキシ-1-プロパノール留分500gを得た。GC分析の結果、この留分の組

成は、3-メトキシ-1-プロパノール99.2重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.07重量%、メタノール0.4重量%であった。

(実施例 I-2)

実施例 I-1 のメタノールの代りにエタノールを同モル使用した他は、実施例 I-1 と同様に反応を行った。

得られた水素化反応粗液を蒸留装置の蒸留釜に供給して、回分蒸留し、3-エトキシ-1-プロパノール留分を得た。ガスクロマトグラフ分析の結果、この留分の組成は、3-エトキシ-1-プロパノール99.9重量%、エタノール0.01重量%、2-メチル-1-ペンタノール0.03重量%であった。

(参考例 I-1)

実施例 I-1 で得られた高純度3-メトキシ-1-プロパノール10.0モルに、無水酢酸11.0モルを加え、酸性イオン交換樹脂の存在下に加熱して、反応させ、1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートを合成した。

合成液からイオン交換樹脂を分離し、酢酸及び未反応の無水酢酸を除去した後、蒸留により精製して、高純度の1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートを得た。ガスクロマトグラフ分析の結果、この留分の組成は、1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート99.7重量%以上、メタノール0.01重量%以下、2-メチル-1-ペンタノール0.01重量%以下であった。

本発明 I の産業上の利用可能性

本発明 I によれば、医農薬原料や溶媒等として重要な3-アルコキシ-1-プロパノールを、アルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の高純度で、効率的に製造することができる。

以下の本発明 II~V では、特に不純物濃度を記載しない限り、本発明 I で得ら

れた高純度の3-メトキシ-1-プロパノール及び1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートを使用した。

以下、本発明IIを実施例により具体的に説明する。

[調製例II-1：レジスト組成物の調製]

下記のノボラック樹脂100重量部とキノンジアジド感光剤24重量部とを、固形分が25重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶剤を用いて溶解し、レジスト組成物を調製した。

ノボラック樹脂：m-クレゾール/p-クレゾール=6/4(重量比)とホルムアルデヒドの縮重合物

キノンジアジド感光剤：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドのエステル化物

[実施例II-1～II-16]

調製例II-1で得られたレジスト組成物を、4インチのシリコン基板上にプリベーク後の膜厚が2 μ mになるようにスピコートし、ダイレクトホットプレートにて100℃、90秒でプリベークして、レジスト膜を形成した。なお、実施例では、溶解性の試験を行うためレジストの膜厚を通常使用される膜厚より厚く設定した。

形成されたレジスト膜は、表II-1に示す混合比が異なる各洗浄剤を用いて、下記の溶解性試験に基づいて溶解性の試験を行ない、表II-1の結果を得た。

(溶解性試験)

上記レジスト膜を形成した基板を洗浄剤50mlに浸漬し、レジスト膜が全て溶解除去される時間(sec)を目視にて測定し、レジスト膜厚(A)を溶解時間(sec)で割って得た値(A/sec)を溶解速度とした。

[比較例II-1～II-5]

洗浄剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールメチルエーテル(PGME)、1-プロパノール(1-P

A)、乳酸エチル (EL)、エタノールを各単独で用いる他は、実施例II-1と同様に行い、表II-1の結果を得た。

表II-1

	洗浄剤組成 = 重量%比	溶解速度 (Å/sec)
実施例II-1	1,3-PDMEA =100	5000
実施例II-2	1,3-PDMEA:エタノール =80:20	18000
実施例II-3	1,3-PDMEA:エタノール =60:40	21000
実施例II-4	1,3-PDMEA:エタノール =50:50	14000
実施例II-5	1,3-PDMEA:PGMEA:エタノール =60:30:10	11500
実施例II-6	1,3-PDMEA:PGMEA:エタノール =60:10:30	19800
実施例II-7	1,3-PDMEA:1-PA =80:20	7200
実施例II-8	1,3-PDMEA:1-PA =60:40	7600
実施例II-9	1,3-PDMEA:1-PA =50:50	5000
実施例II-10	1,3-PDME =100	6900
実施例II-11	1,3-PDME:エタノール =60:40	16600
実施例II-12	1,3-PDME:1-PA =60:40	12300
実施例II-13	1,3-PDME:PGMEA =60:40	8500
実施例II-14	1,3-PDME:PGME =60:40	7200
実施例II-15	1,3-PDME:EL =60:40	9500
実施例II-16	1,3-PDME:1,3-PDMEA =50:50	10200
比較例II-1	PGMEA =100	2600
比較例II-2	PGME =100	4900
比較例II-3	1-PA =100	不溶
比較例II-4	EL =100	800
比較例II-5	エタノール =100	不溶

表中略称：1,3-PDME：1, 3-プロパンジオールメチルエーテル

1,3-PDMEA：1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

PGME：プロピレングリコールメチルエーテル

表II-1から明らかなように、1, 3-PDME及び/又は1, 3-PDME AにPGMEA、PGME、エタノール、1-PA、EL等を含有せしめることにより、溶解速度が大幅に増大することがわかる。

〔実施例II-17～II-23〕

下記のアダマンタン系アクリル樹脂100重量部と酸発生剤トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15重量部添加して固形分が25重量%になるように乳酸エチルに溶解してなるレジストを4インチシリコン基板にプリベーク後の膜厚が2 μ mになるようスピコートし、ダイレクトホットプレートにて100℃、90秒でプリベークして、レジスト膜を形成した。

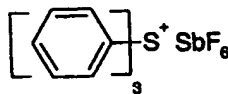
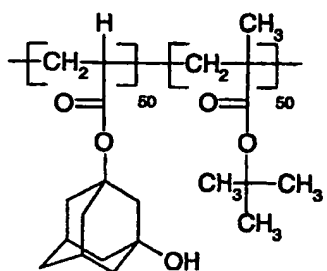
アダマンタン系アクリル樹脂：モノヒドロキシアダマンチルアクリレートとt-ブチルメタクリレートを共重合させ得られた組成比50：50、重量平均分子量5400、分子量分散度1.9の共重合体（構造式（II-1）(1)）

酸発生剤：構造式（II-1）(2)のトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモン

構造式II-1

(1) アダマンタン系アクリル樹脂

(2) トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモン



形成されたレジスト膜は、表II-2に示す混合比が異なる各洗浄剤を用いて、下記の溶解性試験に基づいて溶解性の試験が行われ、表II-2の結果が得られた。
(溶解性試験)

上記方法でレジスト膜を形成した基板を洗浄剤50mlに浸漬し、レジスト膜

が全て溶解除去される時間 (sec) を目視にて測定し、レジスト膜厚 (Å) を溶解時間 (sec) で割って得た値 (Å/sec) を溶解速度とした。

〔比較例II-1〕

洗浄剤としてPGMEA、PGME、EL、1-PA、エタノールを各単独で用いる他は、実施例II-17と同様に行い、表II-2の結果を得た。

表II-2

	洗浄剤組成(=質量比)	溶解速度 (Å/sec)
実施例II-17	1,3-PDMEA =100	4300
実施例II-18	1,3-PDMEA:エタノール =60:40	10900
実施例II-19	1,3-PDMEA:PGMEA:エタノール =60:10:30	12500
実施例II-20	1,3-PDMEA:1-PA =60:40	11300
実施例II-21	1,3-PDME =100	5700
実施例II-22	1,3-PDME:エタノール =60:40	10600
実施例II-23	1,3-PDME:1-PA =60:40	9800
比較例II-6	PGMEA =100	2400
比較例II-7	PGME =100	3200
比較例II-8	EL =100	3900
比較例II-9	1-PA =100	不溶
比較例II-10	エタノール =100	不溶

表中略称：1,3-PDME：1，3-プロパンジオールメチルエーテル
 1,3-PDMEA：1，3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート
 PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート
 PGME：プロピレングリコールメチルエーテル

表II-2から明らかなように、1，3-PDME及び／又は1，3-PDMEAにPGMEA、エタノール、1-PA、EL等を含ませしめることにより、溶解速度が大幅に増大することがわかる。

本発明IIの産業上の利用可能性

本発明の第IIによれば、従来の洗浄剤に比べレジスト等に対する溶解性が飛躍的に増大し、また安全性の高いリソグラフィ用洗浄剤を得ることができ、少量かつ短時間の洗浄で洗浄を十分に行うことができる。

以下、本発明IIIを実施例により具体的に説明する。

(実施例III-1)

調製例II-1で得られたレジスト組成物を、4インチシリコン基板上にプリベーク後の膜厚が $2.6\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、ダイレクトホットプレートにて 100°C 、90秒でプリベークして、レジスト膜を形成した。なお、実施例では、溶解性の試験を行うためレジストの膜厚を通常使用される膜厚より厚く設定した。

形成されたレジスト膜は、表III-1に示した混合溶剤（溶剤A）と水からなる1-(1)～1-(8)のリンス液を用い、下記の溶解性試験に基づいて溶解性の試験を行い、表III-1の結果を得た。

(溶解性試験)

上記レジスト膜上にリンス液 0.03ml を滴下し、滴下してから下地のシリコンが見えるまでの時間（sec）を測定し、レジスト膜厚（Å）を時間（sec）で割って得た値（Å/sec）を溶解速度とした。

(比較例III-1)

リンス液として水を混合しない溶剤Aのみからなるものを用いる以外、実施例III-1と同様に行い、表III-1の結果を得た。

（以下、この頁は余白である。）

表III-1

リンス液	リンス液組成 (質量部)		溶解速度 (Å/sec)
	混合有機溶媒 (溶剤A)	水	
実施例III-1-(1)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	5	13, 900
実施例III-1-(2)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	10	14, 400
実施例III-1-(3)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	15	14, 600
実施例III-1-(4)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	20	13, 700
実施例III-1-(6)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	30	13, 200
実施例III-1-(7)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	50	12, 800
実施例III-1-(8)	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	100	12, 300
比較例III-1	1, 3-PDME:1, 3-PDMEA = 50:50	0	11, 600

表中略称：

1, 3-PDME：1， 3-プロパンジオールメチルエーテル

1, 3-PDMEA：1， 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート

表1から明らかなように、1， 3-プロパンジオールメチルエーテルと1， 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテートからなる混合溶剤に水を添加することにより、溶解速度が大幅に増大することが判る。

(実施例III-2)

ポリビニルピロリドン1部、パーフロオクタン sulfon 酸4部、2-アミノエタノール0.35部、水溶性アルキルシロキサン重合体（ポリフロ-KL-245、共栄社油脂社製）0.004部、純水94.646部からなる反射防止膜形成用組成物を、4インチシリコン基板上にスピコートにより塗布し、90℃で90秒間ベーキングを行い、650Åの反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に実施例III-1の各リンス液を滴下した。反射防止膜に対するリンス液の滴下直後の接触角はいずれも小さく、リンス液の反射防止膜に対するなじみが良

好で、水を含有しないリンス液に比べスムーズな溶解を達成することができた。

本発明IIIの産業上の利用可能性

本発明IIIによれば、従来の水可溶性有機溶剤のみをリンス液として用いた場合に比べレジスト膜、反射防止膜等に対する溶解性が向上するとともに、リンス液は水溶液から形成された膜へのなじみもよく、スムーズな溶解がなされる。

また、リンス液中に水を含有するためリンス液の引火点が上昇し、日本国等の消防法の規制も緩やかになり、製造現場、工場での取扱いも簡単になるという効果もある。

以下、本発明IVを実施例により具体的に説明する。

(実施例IV-1～IV-5)

2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1molとナフトキン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド3molとのエステル化反応生成物2gとクレゾールノボラック樹脂8gとを表1に示す溶剤に固形分が25重量%になるように溶解してポジ型フォトレジスト組成物の塗布液を調製した。このようにして得た塗布液についての物性を調べて、その結果を表IV-1にした。

(比較例IV-1～IV-3)

実施例で使用した溶剤に代えてプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)、シクロペンタノン及び乳酸エチルをそれぞれ用いた事以外は実施例IV-1と同様にして実施した。その物性を表IV-1に示した。

なお、表中の物性は以下の通り求めた。

析出物の有無：調製した塗布液を0.2μmメンブレンフィルターで濾過したものを40℃で静置し、塗布液中の析出物の有無について調べた。

感度変化：3ヶ月後のフォトレジスト組成物の感度変化の有無について調べた。

断面形状：調製した塗布液を6インチシリコンウエハ上にスピンコートしホッ

トプレートで90℃、90秒間乾燥して膜厚1.3 μ mのレジスト膜を形成し、この膜にステッパーを用いて、所定のマスクを介して露光した後、ホットプレート上で110℃、90秒間加熱し、ついで2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（TMAH）で現像し、30秒間水洗・乾燥して得られたレジストパターン断面形状を観察し、以下の基準で評価した。

○：シリコンウエハとレジストパターンとの接触部分に食込みが生じていない。

×：シリコンウエハとレジストパターンとの接触部分に食込みが生じている。

表IV-1

	溶剤（混合重量%）	析出物の有無		感度 変化	断面 形状
		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	
実施例IV-1	1,3-PDMEA =100	無	無	無	○
実施例IV-2	1,3-PDMEA:1,3-PDME = 60:40	無	無	無	○
実施例IV-3	1,3-PDMEA:PGMEA = 60:40	無	無	無	○
実施例IV-4	1,3-PDMEA:EL= 60:40	無	無	無	○
実施例IV-5	1,3-PDMEA:MAK= 60:40	無	無	無	○
比較例IV-1	PGMEA = 100	無	有	無	×
比較例IV-2	シクロペンタノン= 100	無	無	有	×
比較例IV-3	EL= 100	無	有	無	×

表中の略称は以下の通りである。

1,3-PDMEA：1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセエート

1,3-PDME：1, 3-プロパンジオールメチルエーテル

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセエート

EL：乳酸エチル

MAK：メチルアミルケトン

（実施例IV-6～IV-12，比較例IV-4～IV-5）

実施例IV-6～IV-12及び比較例IV-4～IV-5のレジスト組成物を次のようにして調製した。

下記のキノンジアジド感光剤とノボラック樹脂とを、ノボラック樹脂 100 重量部に対しキノンジアジド感光剤 24 重量部の割合で用い、これら固形成分が 25 重量%となるように、表 IV-2 の各実施例及び比較例の欄に記載の組成の溶剤を用いて溶解した。

キノンジアジド感光剤：2, 2, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物

ノボラック樹脂：m-クレゾール/p-クレゾール=4/6 とホルムアルデヒドの縮重合物

表 IV-2

	レジスト溶剤 (混合質量%)
実施例 IV-6	1, 3-PDMEA = 100
実施例 IV-7	1, 3-PDMEA : 1, 3-PDME = 50 : 50
実施例 IV-8	1, 3-PDMEA : PGMEA = 60 : 40
実施例 IV-9	1, 3-PDMEA : PGME = 60 : 40
実施例 IV-10	1, 3-PDMEA : EL = 60 : 40
実施例 IV-11	1, 3-PDME = 100
実施例 IV-12	1, 3-PDME : MBAC = 60 : 40
比較例 IV-4	PGMEA = 100
比較例 IV-5	PGMEA : PnB = 80 : 20

MBAC : 3-メトキシブチルアセテート

PnB : プロピオン酸ブチル

このようにして調製したレジスト組成物について、以下に記載の方法により残存溶剤率について試験を行い、表 IV-3 の結果を得た。

残存溶剤率：実際に基板に塗布、形成されるレジスト膜厚は薄く、このため絶対的な溶剤の量が少なく、プリベーク前のスピコートしただけでも溶剤がかなり蒸発し、また溶剤の蒸発速度も早いため、直接溶剤の残存量を測定することが

困難である。このため、次のような模擬的な試験を行ってプリベーク後のレジスト膜中の残存溶剤率を算出した。即ち、実施例IV-1～IV-7及び比較例IV-1～IV-2の9種のレジスト組成物を2.0000gずつとり、同一径のアルミシャーレの底を各レジスト組成物により均一に覆うようにした後、100℃のホットプレート上で2～30分加熱し、各々の重量を測定して次式により残存溶剤率を算出した。結果を表IV-3に示す。

$$\text{残存溶剤率} = \{ [(\text{規定時間加熱後の全重量}) - (\text{シャーレ重量}) - (\text{レジスト固形分重量})] / (\text{ベーク前の溶剤重量}) \} \times 100 (\%)$$

但し、用いたレジスト組成物が2.000g、固形分濃度が25重量%のため、レジスト固形分濃度は500g、ベーク前の溶剤重量は1.500gである。

表IV-3

	ベーク時間 (分)					
	2	5	10	15	20	30
実施例IV-1	82.6	57.9	38.8	30.9	26.2	20.5
実施例IV-2	78.1	53.4	36.9	28.9	25.2	19.6
実施例IV-3	81.1	57.1	37.8	30.2	36.0	20.5
実施例IV-4	80.0	55.4	37.3	29.1	25.8	20.1
実施例IV-5	79.8	54.3	37.3	29.4	25.4	19.8
実施例IV-6	81.9	57.3	38.2	30.4	26.1	20.4
実施例IV-7	80.9	56.9	37.6	29.8	25.7	20.3
比較例IV-1	77.3	52.9	36.3	31.1	27.8	23.7
比較例IV-2	80.1	55.7	37.2	29.3	26.7	22.2

残存溶剤率を求めた上記実験は、レジストを通常のレジスト膜厚に比べかなり厚く塗布するため、いわば模擬的な試験である。従って、この試験によるベーク時間と、実際の工程でのベーク時間とを同一に考えることはできないが、残存溶

剤率が30重量%以下となるような比較的溶剤含有率が低く、現像時の基板への密着性が保たれる実用的なベーク状態、すなわち上記実験においてはベーク時間15分以上のデータについては実施例と比較例とを比較考察することが可能と思われる。そして上記の結果より、残存溶剤率30重量%以下となるような実用的なベーク時間における残存溶剤率は比較例よりも実施例の方が低く、すなわち優れた蒸発特性を示すことが確認された。

この原因としては、1, 3-PDMEまたは1, 3-PDMEA系、或いはこれらにEL、MBAC等を適量混合することにより、レジスト塗膜表面での皮膜形成の度合いが弱くなり、スムーズに溶剤蒸発が起きていることが挙げられる。

(実施例IV-13~IV-15、比較例IV-6)

実施例IV-13~IV-15及び比較例IV-6のレジスト組成物を次のようにして調製した。

モノヒドロキシアダマンタンアクリレートとテトラヒドロピラニルメタクリレートとを共重合させ、モノヒドロキシアダマンタンアクリレート70mol%とテトラヒドロピラニルメタクリレート30mol%の重量平均分子量8,000の共重合物を得た。この固形成分が25重量%となるように表IV-4の各実施例及び比較例の欄に記載の組成の溶剤を用いて溶解した。

樹脂溶解性：調製した樹脂に固形分濃度25%になるように溶剤を添加し、50℃まで10分間加熱し、樹脂の溶解速度を以下の基準で評価した。

○：均質な透明溶液となった。

×：器壁に粒状の不溶樹脂が残存した。

(以下、この頁は余白である。)

表IV-4

	レジスト溶剤 (混合質量%)	樹脂溶解性
実施例IV-13	1, 3-PDMEA = 1 0 0	○
実施例IV-14	1, 3-PDMEA : 1, 3-PDME = 5 0 : 5 0	○
実施例IV-15	1, 3-PDMEA : EL = 6 0 : 4 0	○
比較例IV-6	PGMEA = 1 0 0	×

本発明IVの産業上の利用可能性

本発明のIVによれば、レジスト組成物用溶剤は、人体に対する安全性の点で優れているとともにレジスト溶解性、塗布性にも優れ、しかも残存溶剤率が改善されることが判った。さらに、調製したレジスト溶液は安定性に優れた効果を有し、半導体デバイス或いは液晶表示素子等の製造用のフォトリソレジスト組成物として特に有用である。

以下、本発明Vを実施例により具体的に説明する。

(製造例V-1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた内容積5リットルのセパラブルフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル600g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート10gを仕込み、90℃に昇温後、メタクリル酸200g、メタクリル酸ベンジル250g、プロピレングリコールモノメチルエーテル300g及びアゾビスジメチルバレロニトリル10gの混合液を3時間かけて滴下し、さらに6時間熟成することにより、カルボキシル基を有する樹脂溶液を得た。重合反応は窒素気流下で行った。

続いて、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (ダイセル化学工業(株)製「サイクロマーA200」) 425g、トリフェニルフォスフィン45g及びヒドロキノンモノメチルエーテル1.8gを加え、100℃で20時間反応させることにより、変性共重合体(B'1)の溶液を得た。付加反応は

酸素 7 容量%、窒素 93%容量の混気気流下で行った。

(実施例 V-1 ~ V-3)

実施例 V-1 ~ V-3 として、製造例 V-1 で製造した変性共重合体 (B' 1) の溶液 100 重量部に、トリメチロールプロパントリアクリレート 50 重量部、開始剤としてチバガイギー製「イルガキュア 907」2 重量部を配合して、固形成分が 25 重量%となるように、表 V-1 に示す溶剤に溶解してネガ型フォトレジスト樹脂組成物の塗布液を調製した。

使用した溶剤 1, 3-プロパンジオールメチルエーテル中のメタノール、2-メチル-1-ペンタノール等のアルコール分の合計は 0.2 重量%であり、1, 3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート中のメタノール、2-メチル-1-ペンタノール等のアルコール分の合計は 0.2 重量%であった。

得られた塗布液についての物性を調べて、その結果を表 V-1 にした。

(比較例 V-1 ~ V-3)

溶剤をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA)、シクロペンタノン、又は乳酸エチル (EL) をそれぞれ用いたこと以外は実施例 V-1 と同様にして実施した。その結果を表 V-1 に示した。

また、表中の物性は以下の通り求めた。

(1) 析出物の有無：調製した塗布液を目開き 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過したものを 40℃ で所定時間静置し、塗布液中の析出物の有無について調べた。

(2) 感度変化：3ヶ月後のフォトレジスト組成物の感度変化の有無について調べた。

(3) パターン形成性：レジストパターンを顕微鏡観察して評価した。

評価結果は、◎：最良、○：良、×：不良で表した。

(4) エッチング耐性：レジストパターンを形成させた銅張積層板を 50℃ の塩

化第2鉄スプレーでエッチングして評価した。

評価結果は、◎：最良、○：良、△：やや良、×：不良で表した。

ここで、(3)パターン形成性および(4)エッチング耐性を評価したレジストパターンは、銅張り積層板上に塗布液をバーコーターにて10 μ m厚(乾燥80℃×10分後の厚み)に塗布、乾燥し、ライン/スペース=30 μ m/30 μ mのパターンフィルムを使用して100mJ/cm²で密着露光後、1%炭酸ソーダで現像することにより得た。

表V-1

	溶媒	析出物		感度 変化	パター ン形成性	エッチン グ耐性
		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月		
	混合重量比					
実施例V-1	1,3-PDME =100	無	無	無	◎	◎
実施例V-2	1,3-PDMEA : 1,3-PDME = 60 : 40	無	無	無	◎	◎
実施例V-3	1,3-PDME : PGMEA = 60 : 40	無	無	無	○	○
比較例V-1	PGMEA =100	無	有	有	○	△
比較例V-2	シクロペンタノン =100	有	有	有	×	×
比較例V-3	EL =100	有	有	有	×	×

1,3-PDMEA : 1,3-プロパンジオールメチルエーテルアセテート

1,3-PDME : 1,3-プロパンジオールメチルエーテル

PGMEA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

EL : 乳酸エチル

(実施例V-4～V-6及び比較例V-4～V-6)

実施例V-4～V-6及び比較例V-4～V-6のレジスト樹脂組成物を次のようにして調製した。即ち、製造例V-1で製造した変性共重合体(B'1)の

溶液 100 重量部に、トリメチロールプロパントリアクリレート 50 重量部、開始剤としてチバガイギー製「イルガキュア 907」2 重量部を配合して、これら固形成分が 25 重量%となるように表 V-1 の各実施例及び比較例の欄に記載の組成の溶剤をそれぞれ、この順で用いて溶解した。

このようにして調製したレジスト樹脂組成物について、以下 (1) に記載の方法により残存溶剤率について試験を行い、表 V-2 の結果を得た。

表 V-2

	ベーク時間 (分)					
	2	5	10	15	20	30
実施例 V-4	80.0	55.4	37.3	29.1	25.8	20.1
実施例 V-5	79.8	54.3	37.3	29.4	25.4	19.8
実施例 V-6	81.9	57.3	38.2	30.4	26.1	20.4
比較例 V-4	80.9	56.9	37.6	29.8	25.7	20.3
比較例 V-5	77.3	52.9	36.3	31.1	27.8	23.7
比較例 V-6	80.1	55.7	37.2	29.3	26.7	22.2

(1) 残存溶剤率：実際に基板に塗布、形成されるレジスト膜厚は薄く、このため絶対的な溶剤の量が少なく、プリベーク前のスピコートしただけでも溶剤がかなり蒸発し、また溶剤の蒸発速度も早いため直接溶剤の残存量を測定することが困難である。このため、次のような模擬的な試験を行ってプリベーク後のレジスト膜中の残存溶剤率を算出した。即ち、実施例 V-4～V-6 及び比較例 V-4～V-6 の 7 種のレジスト樹脂組成物を 2.0000 g ずつとり、アルミ製のシャーレの底を各レジスト樹脂組成物により均一に覆うようにした後、100℃のホットプレート上で 2～30 分加熱し、各々の重量を測定して本発明 IV に記載の式により残存溶剤率を算出し、結果を表 V-2 に示した。

但し、用いたレジスト組成物が 2.0000 g、固形分濃度が 25 重量%のた

めレジスト固形分濃度は0.5000g、ベーク前の溶剤重量は1.5000gである。

均質性及び緻密性の指標としては、硬化後の塗膜についてJIS規定の鉛筆引っ掻き試験を行い、塗膜の各点でのバラツキを調べた。

残存溶剤率を求めた上記実験は、レジストを通常のレジスト膜厚に比べかなり厚く塗布するため、いわば模擬的な試験である。したがって、この試験によるベーク時間と、実際の工程でのベーク時間とを同一に考えることはできない。しかし、残存溶剤率が30重量%以下となるような比較的溶剤含有率が低く、現像時の基板への密着性が保たれる実用的なベーク状態、すなわち上記実験においてはベーク時間15分以上のデータについては実施例と比較例とを比較考察することが可能と思われる。そして上記の結果より、残存溶剤率30重量%以下となるような実用的なベーク時間における残存溶剤率は比較例よりも実施例の方が低く、すなわち優れた蒸発特性を示すことが確認された。この原因としては、1,3-PDME、1,3-PDMEA系或いはこれらにPGMEA等を適量混合することにより、レジスト塗膜表面での皮膜形成の度合いが弱くなり、スムーズに溶剤蒸発が起こっていることが挙げられる。

(実施例V-7)

高アルコール含有率の1,3-PDME（メタノール含有率0.25重量%および2-メチル-1-ペンタノール含有率0.15重量%）を使用した以外は、実施例V-4と同様にして実施した。レジスト塗膜の均質性、緻密性に関して表V-3に示す結果を得た。

その結果、低アルコール含有率の1,3-PDMEを使用した場合（実施例V-4）の方が、高アルコール含有率の1,3-PDMEを使用した場合に比べて、塗膜高度も高く且つ各点でのバラツキが少なかった。

表V-3

	塗膜の任意の各点における鉛筆硬度				
	a	b	c	d	e
実施例V-4	H	H	H	HB	H
実施例V-7	HB	B	HB	HB	B

本発明Vの産業上の利用可能性

本発明Vによれば、フォトレジスト樹脂組成物は、人体に対する安全性の点で優れているとともにレジスト樹脂溶解性、塗布性にも優れ、しかも残存溶剤率が改善され、特に低アルコール含有率の特定溶剤を使用すると均質で緻密な塗膜が得られることが判った。さらに、本発明により調製したレジスト樹脂組成物溶液は安定性に優れた効果を有し、プリント配線板製造用の液状エッチングおよびソルダーフォトレジスト樹脂組成物として特に有用である。

請 求 の 範 囲

1. アルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の高純度3-アルコキシ-1-プロパノール。
2. 3-アルコキシ-1-プロパノールが3-メトキシ-1-プロパノールである請求項1記載の高純度3-アルコキシ-1-プロパノール。
3. アルコール性不純物が2-メチル-1-ペンタノール及び/又はメタノールである請求項2に記載の3-アルコキシ-1-プロパノール。
4. 原料としてプロピオンアルデヒド含有量が1重量%以下のアクロレインを使用し、アクロレインと炭素数1~4の直鎖又は分岐アルコールを反応させて3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させ、反応マスを触媒の存在下に水素により水素化して3-アルコキシ-1-プロパノールを生成させた後、水素化反応粗液からアルコール性不純物含有量が0.3重量%以下の3-アルコキシ-1-プロパノールを蒸留により回収することを特徴とする高純度3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法。
5. 水素化反応粗液中の残存アルデヒド化合物濃度を0.5重量%以下にすることを特徴とする請求項4に記載の高純度3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法。
6. 3-アルコキシ-1-プロパノールが3-メトキシ-1-プロパノールである請求項4又は5記載の高純度3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法。
7. アルコール性不純物がメタノール及び/又は2-メチル-1-ペンタノールである請求項6に記載の高純度3-アルコキシ-1-プロパノールの製造方法。
8. 1,3-プロパンジオールアルキルエーテル、1,3-プロパンジオールアルキルエーテルアセテート、又はこれらの混合物である溶剤(a)からなるレジスト用溶剤。
9. 溶剤(a)に含まれるアルコール性不純物含有量が0.3重量%以下であ

ることを特徴とする請求項 8 に記載のレジスト用溶剤。

10. アルコール性不純物が 2-メチル-1-ペンタノール及び／又はメタノールである請求項 8 又は 9 に記載のレジスト用溶剤。

11. 請求項 8～10 のいずれかに記載のレジスト用溶剤からなるリソグラフィ用洗浄剤。

12. さらに、炭素数が 2～4 の直鎖または分岐のアルコール類 (b) を含む均質溶液からなることを特徴とする請求項 11 に記載のリソグラフィ用洗浄剤。

13. アルコール類 (b) がエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 12 に記載のリソグラフィ用洗浄剤。

14. さらに、下記の A 群の溶剤 (c) を含む均質な溶剤からなることを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載のリソグラフィ用洗浄剤。

A 群

プロピレングリコールアルキルエーテル、

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、

エチレングリコールアルキルエーテル、

エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、

酢酸アルキルエステル、

プロピオン酸アルキルエステル、

アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、

乳酸アルキルエステル、

脂肪族ケトン、

アルコキシブタノール、又は

これらの混合物。

15. A 群の溶剤がプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、

ト、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸n-ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、メトキシブタノール、乳酸エチル、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項14に記載のリソグラフィー用洗浄剤。

16. 請求項8～10のいずれかに記載のレジスト用溶剤及び水(d)からなるリソグラフィー用リンス液。

17. 水(d)が超純水であることを特徴とする請求項16に記載のリソグラフィー用リンス液。

18. さらに、水可溶性有機溶剤(e)を含むことを特徴とする請求項16又は17に記載のリソグラフィー用リンス液。

19. 水可溶性有機溶剤(e)が、下記のA''群の溶剤であることを特徴とする請求項18に記載のリソグラフィー用リンス液。

A'' 群

プロピレングリコールアルキルエーテル、
プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、
エチルラクテート、
メチルイソブチルケトン、
メチルエチルケトン、
アセトン、又は
これらの混合物。

20. 水の含有量が全有機溶剤100重量部に対して0.5～200重量部の範囲である請求項16～19のいずれかに記載のリソグラフィー用リンス液。

21. レジスト膜または反射防止膜のリンス用に使用される請求項16～20のいずれかに記載のリソグラフィー用リンス液。

22. 請求項8～10のいずれかに記載のレジスト用溶剤からなるレジスト組成物用溶剤。

23. さらに、下記のA' 群の他の溶剤(c') を含むことを特徴とする請求項22に記載のレジスト組成物用溶剤。

A' 群

プロピレングリコールアルキルエーテル、
プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、
酢酸アルキルエステル、
プロピオン酸アルキルエステル、
アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、
乳酸アルキルエステル、
脂肪族ケトン、又は
これらの混合物。

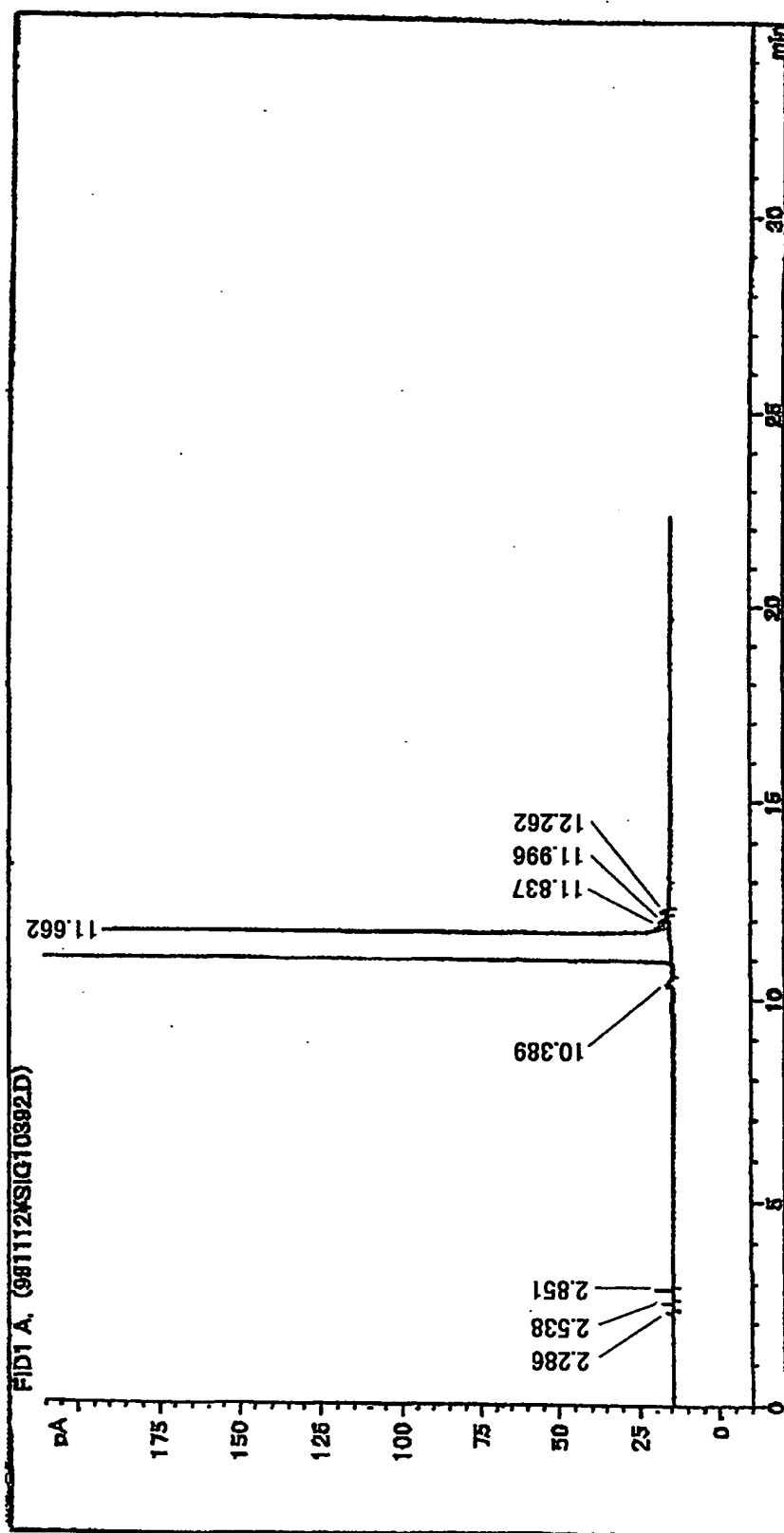
24. レジスト樹脂(F) と請求項22又は23に記載のレジスト組成物用溶剤からなるレジスト組成物。

25. 変性共重合体(B') と請求項22又は23に記載のレジスト組成物用溶剤からなるプリント配線板用フォトレジスト樹脂組成物。

26. 変性共重合体(B') が共重合可能な不飽和カルボン酸(Ua) と不飽和カルボン酸以外の不飽和化合物(Ub) との共重合体が有するカルボキシル基に、脂環式骨格を有するエポキシ基含有不飽和化合物(Uc) を付加させた共重合体であることを特徴とする請求項25に記載のプリント配線板用フォトレジスト樹脂組成物。

1/1

第1図



差替え用紙 (規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C43/13, C07C41/26, C07C41/42, G03F7/004, G03F7/32, G03F7/027,
H05K3/00, C08L101/00 // C07C45/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C43/13, C07C41/26, C07C41/42, G03F7/004, G03F7/32, G03F7/027,
H05K3/00, C08L101/00 // C07C45/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-291097, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96) (Family: none)	1
X Y	WO, 98/50339, A1 (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 12 November, 1998 (12.11.98) & JP, 10-306049, A & JP, 10-306050, A & JP, 10-310554, A	1-10, 22 23-26
A	EP, 572812, A1 (DEGUSSA AG), 15 February, 1994 (15.02.94) & DE, 4218282, A1 & JP, 6-40973, A	1-7
X Y	JP, 7-25821, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95) (Family: none)	8-10, 22 23-26
Y A	JP, 10-10711, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 16 January, 1998 (16.01.98) (Family: none)	23, 24 11, 12, 14-22
A	JP, 7-271054, A (Toray Industries, Inc.), 20 October, 1995 (20.10.95) (Family: none)	12-19
A	JP, 10-270311, A (Sony Corporation),	16, 17, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 June, 2000 (16.06.00)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	09 October, 1998 (09.10.98) (Family: none)	
A	JP, 6-27684, A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 04 February, 1994 (04.02.94) (Family: none)	16,20
Y	JP, 6-348002, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 December, 1994 (22.12.94) (Family: none)	24-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02043

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of the claims are divided into the following groups.

- ① Claims 1-7 pertain to a high-purity 3-alkoxy-1-propanol or a process for producing the same.
- ② Claims 8-26 pertain to a solvent for resists, a detergent for lithography, a rinse, a solvent for resist compositions, a resist composition, or a photoresist resin composition for printed-circuit board production which each comprises or contains a 1,3-propanediol derivative solvent.

There is no special technical feature common to these groups. Therefore, the number of inventions disclosed in the claims of the international application is 2.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest



The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02043

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' C07C43/13, C07C41/26, C07C41/42, G03F7/004, G03F7/32, G03F7/027, H05K3/00, C08L101/00 // C07C45/64		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' C07C43/13, C07C41/26, C07C41/42, G03F7/004, G03F7/32, G03F7/027, H05K3/00, C08L101/00 // C07C45/64		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (DIALOG)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-291097, A (三菱レイヨン株式会社), 5. 11月. 1996 (05. 11. 96) (ファミリーなし)	1
X Y	WO, 98/50339, A1 (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD), 12. 11月. 1998 (12. 1 1. 98) & JP, 10-306049, A & JP, 10-306050, A & JP, 10-310554, A	1-10, 22 23-26
A	EP, 572812, A1 (DEGUSSA AG), 15. 2月. 1994 (15. 02. 94) & DE, 4218282, A 1 & JP, 6-40973, A	1-7
X	JP, 7-25821, A (三菱油化株式会社), 27. 1月. 1995 (27. 01. 95) (ファミ	8-10, 22
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 06. 00	国際調査報告の発送日 04.07.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 穴 吹 智 子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4 H 8 4 1 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	リーなし)	23-26
Y A	JP, 10-10711, A(三菱化学株式会社), 16. 1月. 1998(16. 01. 98) (ファミリーなし)	23, 24 11, 12, 14-22
A	JP, 7-271054, A(東レ株式会社), 20. 10月. 1995(20. 10. 95) (ファミリーなし)	12-19
A	JP, 10-270311, A(ソニー株式会社), 9. 10月. 1998(09. 10. 98) (ファミリーなし)	16, 17, 20
A	JP, 6-27684, A(東京応化工業株式会社), 4. 2月. 1994(04. 02. 94) (ファミリーなし)	16, 20
Y	JP, 6-348002, A(信越化学工業株式会社), 22. 12月. 1994(22. 12. 94) (ファミリーなし)	24-26

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明は、

①請求項 1～7

高純度 3-アルコキシ-1-プロパノール又はその製造方法

②請求項 8～26

1, 3-プロパンジオール誘導体系溶剤を含有するレジスト用溶剤、リソグラフィ用洗浄剤、リンス液、レジスト組成物用溶剤、レジスト組成物、又はプリント配線板用フォトリソレジスト樹脂組成物

に区分され、それぞれの群の間には共通する特別の技術的特徴を有しない。
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は2である。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。